

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-146043

(P2002-146043A)

(43) 公開日 平成14年5月22日 (2002. 5. 22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターミナル (参考)
C 0 8 J 5/18		C 0 8 J 5/18	2 H 0 2 3
3/11	C E P	3/11	2 H 0 4 9
C 0 8 K 5/09		C 0 8 K 5/09	4 F 0 7 0
5/42		5/42	4 F 0 7 1
5/521		5/521	4 J 0 0 2
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 23 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-341414(P2000-341414)

(22) 出願日 平成12年11月9日 (2000. 11. 9)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 椋木 康雄

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100074675

弁理士 柳川 泰男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セルロースアシレートフィルム

(57) 【要約】

【課題】 非ハロゲン系有機溶剤を用いて常温溶解、冷却溶解法または高温高圧溶解法で得たセルロースアシレート溶液を流延し、面状の優れたセルロースセルロースフィルムを形成する。

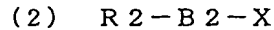
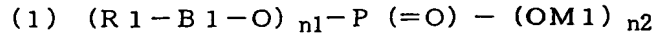
【解決手段】 水酸基の置換度が2.6～3.0のセルロースアシレートおよび実質的に含塩素炭化水素を含まない有機溶媒からなるセルロースアシレート溶液を流延して製造されたセルロースアシレートフィルムにおいて、フィルムにリン酸系、カルボン酸系、スルホン酸系または硫酸エステル系の剥離剤を添加する。

(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水酸基の置換度が2.6～3.0のセルロースアシレートおよび実質的に含塩素炭化水素を含まない有機溶媒からなるセルロースアシレート溶液を流延\*



〔式中、R1およびR2は、それぞれ、炭素数4～40の置換もしくは無置換のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基またはアリール基であり；M1は、アルカリ金属、アンモニア、低級アルキルアミンであり；B1およびB2は、それぞれ、2価の連結基であり；Xは、カルボン酸またはその塩、スルホン酸またはその塩、あるいは硫酸エステルまたはその塩であり；n1は、1または2であり；そして、n2は、3-n1である〕。

【請求項2】 セルロースアシレート溶液が、式(1)または(2)で表される剥離剤を0.002乃至2質量%含む請求項1に記載のセルロースアシレートフィルム。

【請求項3】 有機溶媒の少なくとも一種が、炭素原子数が3～12のエーテル類、炭素原子数が3～12のケトン類、炭素原子数が3～12のエステル類から選ばれる請求項1に記載のセルロースアシレートフィルム。

【請求項4】 セルロースアシレート溶液が、少なくとも一種の炭素数1～4のアルコールを溶液に対して1～15重量%含有する請求項1に記載のセルロースアシレートフィルム。

【請求項5】 セルロースアシレートが、セルロースアシレート溶液に10～40重量%の濃度で溶解している請求項1に記載のセルロースアシレートフィルム。

【請求項6】 セルロースアシレートが、250乃至550の粘度平均重合度を有する請求項1に記載のセルロースアシレートフィルム。

【請求項7】 溶解工程が-100～0℃に冷却する工程、冷却された混合物を0～150℃に加温してセルロースアシレート溶液とすること、及び／又は溶解工程が70～200℃、0.3～30MPaの高温高压で加熱してセルロースアシレート溶液とする請求項1に記載のセルロースアシレートフィルム。

【請求項8】 セルロースアシレート溶液が、少なくとも一種の可塑剤をセルロースアシレートに対して0.1～20重量%含有しているセルロースアシレート溶液であること、及び／又は少なくとも一種の紫外線吸収剤をセルロースアシレートに対して0.001～5重量%含有しているセルロースアシレート溶液であること、及び／又は少なくとも一種の微粒子粉体をセルロースアシレートに対して0.001～5重量%含有しているセルロースアシレート溶液であること、及び／又は少なくとも一種のフッ素系界面活性剤をセルロースアシレートに対して0.001～2重量%含有しているセルロースアシレート溶液である請求項1に記載のセルロースアシレ

2

\*して製造されたセルロースアシレートフィルムであって、該フィルムが下記式(1)または(2)で表される剥離剤を含むことを特徴とするセルロースアシレートフィルム：

トフィルム。

【請求項9】 流延工程で2種類以上のセルロースアシレート溶液を共流延する請求項1に記載のセルロースアシレートフィルム。

【請求項10】 作製されたセルロースアシレートフィルムが、光学用保護層として用いられるセルロースアシレートフィルムであり、その膜厚が10～200μmである請求項1に記載のセルロースアシレートフィルム。

【請求項11】 作製されたセルロースアシレートフィルムが、ハロゲン化銀写真感光材料用保支持体であり、その膜厚が30～250μmである請求項1に記載のセルロースアシレートフィルム。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はハロゲン化銀写真感光材料または液晶画像表示装置に有用なセルロースアシレートフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ハロゲン化銀写真感光材料や液晶画像表示装置に使用されるセルロースアシレートを製造する際に使用されるセルロースアシレート溶液の有機溶媒は、メチレンクロライドのような塩素含有炭化水素が使用されている。メチレンクロライド(沸点40℃)は、従来からセルロースアシレートの良溶媒として用いられ、製造工程の製膜及び乾燥工程において沸点が低いことから乾燥させ易いという利点により好ましく使用されている。逆にメチレンクロライドは沸点が低く揮発し易いため、密閉設備でも取り扱い工程で若干漏れ易く回収にも限界があり、完全に大気中への散逸を防ぎきれないという問題があり、その環境安全性の面で改善が望まれている。そこで、メチレンクロライド以外のセルロースアシレートの溶媒の探索がなされて来た。セルロースアシレート特にセルローストリアセテートに対する溶解性を示す有機溶媒として知られているものにはアセトン(沸点56℃)、酢酸メチル(沸点56℃)、テトラヒドロフラン(沸点65℃)、1,3-ジオキソラン(沸点75℃)、1,4-ジオキサソラン(沸点101℃)などがある。しかしながら、これらの有機溶媒は従来の溶解方法では実際に実用できるに十分な溶解性は得られていない。

【0003】この解決として、J. M. G. Cowie等はMakromol. chem. 143巻、105頁(1971)においてセルローストリアセテート(酢化度60.1%から61.3%)をアセトン中で-80℃

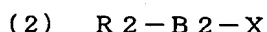
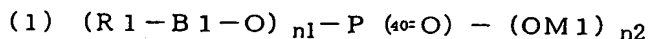
(3)

3

から $-70^{\circ}\text{C}$ に冷却した後、加温することによって0.5から5重量%の希薄溶液が得られることを報告している。このような低温でセルロースアシレート溶解する方法を冷却溶解法という。また、上出健二等は繊維機械学会誌、34巻、57-61頁(1981)の「三酢酸セルロースのアセトン溶液からの乾式紡糸」の中で冷却溶解法を用いての紡糸技術について述べている。

【0004】また、特開平9-95538号、同9-95544号、同9-95557号の各公報では、上記技術を背景に、非塩素系溶剤を用いて冷却溶解法によってセルロースアシレートを溶解することが開示されている。その際に用いられる非塩素系有機溶剤としては、エーテル類、ケトン類あるいはエステルから選ばれる有機溶媒を用いた冷却溶解法によりセルロースアシレートを溶解してフィルムを作成しており、これらの有機溶媒としてはアセトン、2-メトキシエチルアセテート、シクロヘキサノン、エチルホルメート、及びメチルアセテートなどが好ましいとしている。一方、特開平11-60752号では、フルオロアルコールをセルロースアシレート溶液に添加して改良することが提案されている。しかしながら、これらの方法でも微小な不溶解物が残存し、流延してセルロースアシレートフィルムとした時に微細なブツが存在し、電子材料用途で用いられる場合には欠陥として、商品価値を著しく損なうものであった。

【0005】セルロースアシレートフィルムは、一般にソルベントキャスト法またはメルトキャスト法により製造する。ソルベントキャスト法では、セルロースアシレートを溶媒中に溶解した溶液(ドープ)を支持体上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。メルトキャスト法では、セルロースアシレートを加熱により熔融したものを支持体上に流延し、冷却してフィルムを形成する。ソルベントキャスト法の方が、メルトキャスト法よりも平面性の高い良好なフィルムを製造することができる。このため、実用的には、ソルベントキャスト法の方が普通に採用されている。ソルベントキャスト法については、多くの文献に記載がある。最近のソルベントキャスト法では、ドープを支持体上へ流延してから、支持体上の成形フィルムを剥離するまでに要する時間を短縮\*



【式中、R1およびR2は、それぞれ、炭素数4~40の置換もしくは無置換のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基またはアリール基であり；M1は、アルカリ金属、アンモニア、低級アルキルアミンであり；B1およびB2は、それぞれ、2価の連結基であり；Xは、カルボン酸またはその塩、スルホン酸またはその塩、あるいは硫酸エステルまたはその塩であり；n1は、1または2であり；そして、n2は、3~n1である】。

【0008】[2]セルロースアシレート溶液が、式

4

\*して、製膜工程の生産性を向上させることが課題になっている。特に、ソルベントキャスト法によってセルロースアシレートフィルムを得るに際して、前述の非ハロゲン系溶剤を用いて冷却溶解したセルロースアシレート溶液の場合に、その支持体からのセルロースアシレートフィルムの剥離がし難いことが問題になっている。これは、セルロースアシレートを支持体上であるバンド或いはドラム上に流延し、乾燥或いは冷却して強度の強いゲル状フィルムとし、溶剤を含んだ状態で支持体から剥離され、しかる後に十分乾燥される工程の際に、支持体からセルロースアシレート膜の剥離が困難であることが原因である。これは、メチレンクロライド溶剤などのハロゲン化溶媒では見られなかった現象であり、非ハロゲン系溶剤からなるセルロースアシレート溶液と支持体との接着が強いことが要因であると推測される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】以上のような冷却溶解法を用いてセルロースアシレートを非ハロゲン系溶媒で溶液を調製する場合、流延した後乾燥のために支持体から剥離が困難な点を解決し、優れた生産性を付与することである。本発明の目的は、メチレンクロライドのような非ハロゲン系有機溶剤を使用せずに、非ハロゲン系有機溶剤を用いて常温溶解、冷却溶解法または高温高压溶解法したセルロースアシレート溶液を流延し、面状の優れたセルロースセルロースフィルムを提供することにある。さらに、本発明の別の目的は、流延した後乾燥のために支持体から容易にフィルムを剥離させ、優れた生産性を付与することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、下記[1]~[11]のセルロースアシレートフィルムにより達成された。

[1] 水酸基の置換度が2.6~3.0のセルロースアシレートおよび実質的に塩素炭化水素を含まない有機溶媒からなるセルロースアシレート溶液を流延して製造されたセルロースアシレートフィルムであって、該フィルムが下記式(1)または(2)で表される剥離剤を含むことを特徴とするセルロースアシレートフィルム：

(1) または(2)で表される剥離剤を0.002乃至2質量%含む[1]に記載のセルロースアシレートフィルム。

[3] 有機溶媒の少なくとも一種が、炭素原子数が3~12のエーテル類、炭素原子数が3~12のケトン類、炭素原子数が3~12のエステル類から選ばれる[1]に記載のセルロースアシレートフィルム。

[4] セルロースアシレート溶液が、少なくとも一種の炭素数1~4のアルコールを溶液に対して1~15重量

(4)

5

%含有する [1] に記載のセルロースアシレートフィルム。

【0009】 [5] セルロースアシレートが、セルロースアシレート溶液に10～40重量%の濃度で溶解している [1] に記載のセルロースアシレートフィルム。

【6】 セルロースアシレートが、250乃至550の粘度平均重合度を有する [1] に記載のセルロースアシレートフィルム。

【7】 溶解工程が-100～0℃に冷却する工程、冷却された混合物を0～150℃に加温してセルロースアシレート溶液とすること、及び/又は溶解工程が70～200℃、0.3～30MPaの高温高压で加熱してセルロースアシレート溶液とする [1] に記載のセルロースアシレートフィルム。

【0010】 [8] セルロースアシレート溶液が、少なくとも一種の可塑剤をセルロースアシレートに対して0.1～20重量%含有しているセルロースアシレート溶液であること、及び/又は少なくとも一種の紫外線吸収剤をセルロースアシレートに対して0.001～5重量%含有しているセルロースアシレート溶液であること、及び/又は少なくとも一種の微粒子粉体をセルロースアシレートに対して0.001～5重量%含有しているセルロースアシレート溶液であること、及び/又は少なくとも一種のフッ素系界面活性剤をセルロースアシレートに対して0.001～2重量%含有しているセルロースアシレート溶液である [1] に記載のセルロースアシレートフィルム。

【9】 流延工程で2種類以上のセルロースアシレート溶液を共流延する [1] に記載のセルロースアシレートフィルム。

【0011】 [10] 作製されたセルロースアシレートフィルムが、光学用保護層として用いられるセルロースアシレートフィルムであり、その膜厚が10～200μmである [1] に記載のセルロースアシレートフィルム。

【11】 作製されたセルロースアシレートフィルムが、ハロゲン化銀写真感光材料用保支持体であり、その膜厚が30～250μmである [1] に記載のセルロースアシレートフィルム。

【0012】

【発明の実施の形態】 本発明では、式 (1) または (2) で表わされる少なくとも一種の剥離剤を、セルロ \*

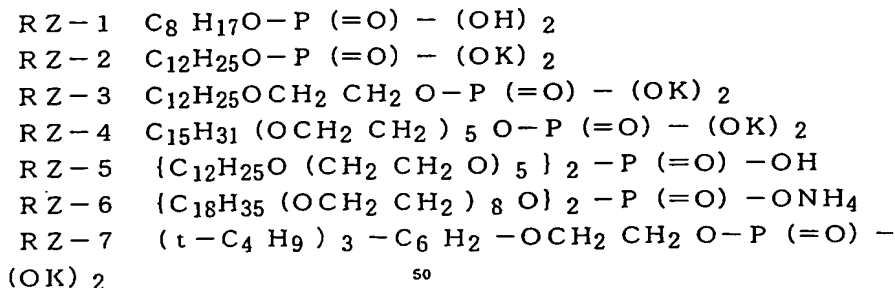
6

\*ースアシレートフィルムが含有することを特徴とする。

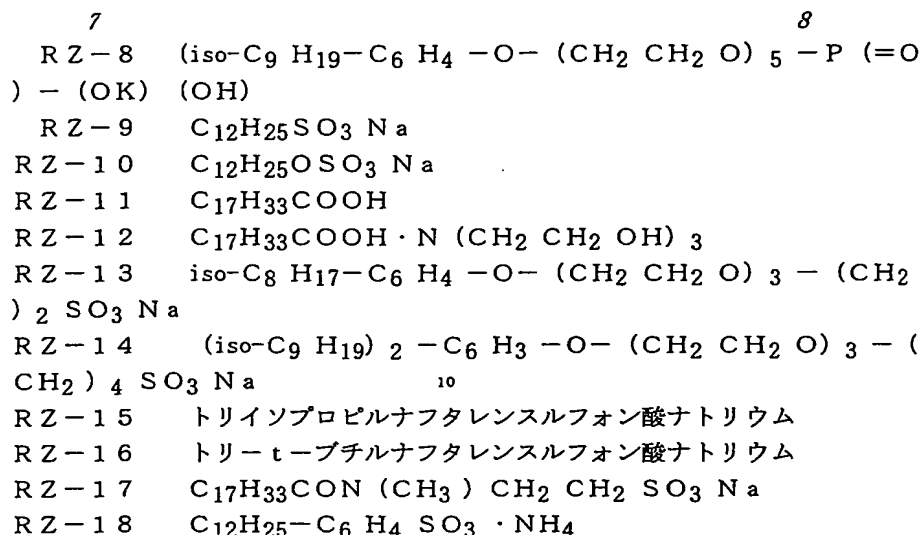
以下に、これらの剥離剤について記述する。R1とR2の好ましい例としては、炭素数4～40の置換、無置換のアルキル基 (例えば、ブチル、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコサニル、ドコサニル、ミリシル、など)、炭素数4～40の置換、無置換のアルケニル基 (例えば、2-ヘキセニル、9-デセニル、オレイルなど)、炭素数4～40の置換、無置換のアリール基 (例えば、フェニル、ナフチル、メチルフェニル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ジイソプロピルフェニル、トリイソプロピルフェニル、*t*-ブチルフェニル、ジ-*t*-ブチルフェニル、トリ-*t*-ブチルフェニル、イソペンチルフェニル、オクチルフェニル、イソオクチルフェニル、イソノニルフェニル、ジイソノニルフェニル、ドデシルフェニル、イソペンタデシルフェニル) である。

【0013】 これらの中でも更に好ましいのは、アルキルとしては、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、ドコサニル、アルケニルとしてはオレイル、アリール基としてはフェニル、ナフチル、トリメチルフェニル、ジイソプロピルフェニル、トリイソプロピルフェニル、ジ-*t*-ブチルフェニル、トリ-*t*-ブチルフェニル、イソオクチルフェニル、イソノニルフェニル、ジイソノニルフェニル、ドデシルフィソペンタデシルフェニルである。次に、B1、B2の2価の連結基について記述する。炭素数1～10のアルキレン、ポリ (重合度1～50) オキシエチレン、ポリ (重合度1～50) オキシプロピレン、ポリ (重合度1～50) オキシグリセリン、でありこれらの混合したものでも良い。これらで好ましい連結基は、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ポリ (重合度1～25) オキシエチレン、ポリ (重合度1～25) オキシプロピレン、ポリ (重合度1～15) オキシグリセリンである。次にXは、カルボン酸 (又は塩)、スルホン酸 (又は塩)、硫酸エステル (又は塩) であるが、特に好ましくはスルホン酸 (又は塩)、硫酸エステル (又は塩) である。塩としては好ましくはNa、K、アンモニウム、トリメチルアミン及びトリエタノールアミンである。以下に、本発明の好ましい剥離剤の具体例を記載する。

【0014】



(5)



【0015】式(1)又は(2)の少なくとも一種の剥離剤の使用量は、溶液の0.002~2重量%であることが好ましい。より好ましくは0.005~1重量%であり、さらに好ましくは0.01~0.5重量%である。その添加方法は、特に限定されないがそのまま液体或いは固体のまま、溶解する前に他の素材と共に添加され溶液としても良いし、予め作製されたセルロースアシレート溶液に後から添加しても良い。

【0016】セルロースアシレート原料のセルロースとしては、綿花リンターや木材パルプなどがあるが、何れの原料セルロースから得られるセルロースアシレートでも使用できるし、混合して使用してもよい。これらのセルロースから得られる本発明のセルロースアシレートは、セルロースの水酸基への置換度が下記式(I)~(III)の全てを満足するものが好ましい。

【0017】

$$(I) \quad 2.6 \leq A + B \leq 3.0$$

$$(II) \quad 2.0 \leq A \leq 3.0$$

$$(III) \quad 0 \leq B \leq 0.8$$

ここで、式中A及びBはセルロースの水酸基に置換されているアシル基の置換度を表し、Aはアセチル基の置換度、またBは炭素原子数3~22のアシル基の置換度である。セルロースには1グルコース単位に3個の水酸基があり、上記の数字はその水酸基(3.0)に対する置換度を表す。セルローストリアセテートは一般にAの置換度が2.6以上3.0以下であり、B=0の場合がセルローストリアセテートである。本発明のセルロースアシレートは、アシル基が全部アセチル基であるセルローストリアセテート、及びアセチル基が2.0以上で、炭素原子数が3~22のアシル基が0.8%以下、置換されなかった水酸基が0.4以下のものが好ましい。炭素原子数3~22のアシル基の場合、0.3以下が物性の点から特に好ましい。なお、置換度は、セルロースの水酸基に置換する酢酸及び炭素原子数3~22の脂肪酸の結合度を測定し、計算によって得られる。測定方法としては、ASTMのD-817-91に準じて実施するこ

とができる。

【0018】本発明に使用するセルロースアシレートの重合度(粘度平均)は200~700が好ましく、特に250~550のものが好ましい。アセチル基の他の炭素原子数3~22のアシル基は、プロパノイル基( $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO-}$ )、ブタノイル基( $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO-}$ ) (n-, iso-)、パレロイル基( $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO-}$ ) (n-, iso-, sec-, tert-)、オクタノイル、ドデカノイル、オクタデカノイル、オレオロイルを挙げることができる。プロパノイルおよびブタノイルが好ましい。本発明に用いるセルロースアシレートとしては、セルローストリアセテートが特に好ましい。セルローストリアセテートは、写真用グレードのものが好ましい。市販の写真用グレードのセルローストリアセテートならば、粘度平均重合度、酢化度のような各種品質を満足する製品を容易に入手することができる。写真用グレードのセルローストリアセテートのメーカーとしては、ダイセル化学工業(株)、コートルズ社、ヘキスト社およびイーストマンコダック社がある。

【0019】アシル基のアシル化剤としては、酸無水物や酸クロライドが好ましく用いられる。セルロースアシレートの具体的な製造方法については、例えば特開平10-45804号公報に記載の合成方法を参照できる。セルロースアシレートは、セルロースアシレート溶液全量に対してその濃度が5~30質量%であり、好ましくは10~25質量%である。

【0020】セルロースアシレートは、含水率が2質量%以下であることが好ましく、含水率が1質量%以下であることがさらに好ましく、含水率が0.7質量%以下であることが最も好ましい。一般にセルロースアシレートは、2.5~5質量%の含水率があるため、乾燥して使用することが好ましい。乾燥手段については、特に制限はない。セルロースアシレートは、乾燥機中で高温乾燥することができる。また、高温風で乾燥することもできる。さらにまた、減圧状態で低温乾燥することもでき

(6)

9

【0021】本発明では、ソルベントキャスト法によりセルロースアシレートフィルムを製造することが好ましく、セルロースアシレートを有機溶媒に溶解したセルロースアシレート溶液（ドープ）を用いてフィルムは製造される。本発明で好ましく用いられる少なくとも一種の有機溶媒は、炭素原子数が3～12のエーテル、炭素原子数が3～12のケトン、炭素原子数が3～12のエステルなどから選ばれた非ハロゲン系溶媒であることが好ましい。エーテル、ケトンおよびエステルは、環状構造を有していてもよい。エーテル、ケトンおよびエステルの官能基（すなわち、 $-O-$ 、 $-CO-$ および $-COO-$ ）のいずれかを二つ以上有する化合物も、有機溶媒として用いることができる。有機溶媒は、アルコール性水酸基のような他の官能基を有していてもよい。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の場合、その炭素原子数は、いずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。

【0022】炭素原子数が3～12のエーテル類の例には、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトールが挙げられる。炭素原子数が3～12のケトン類の例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンおよびメチルシクロヘキサノンが挙げられる。炭素原子数が3～12のエステル類の例には、エチルホルメート、プロピルホルメート、ペンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテートおよびペンチルアセテートが挙げられる。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2-エトキシエチルアセテート、2-メトキシエタノールおよび2-ブトキシエタノールが挙げられる。

【0023】本発明のセルロースアシレート溶液は、溶媒は2種類以上の有機溶媒を混合して用いてもよい。特に好ましい有機溶媒は、互いに異なる3種類以上の混合溶媒であって、第1の溶媒が炭素原子数が3～4のケトンおよび炭素原子数が3～4のエステル或いはその混合液であり、第2の溶媒が炭素原子数が5～7のケトン類、エーテル類またはアセト酢酸エステルから選ばれ、第3の溶媒として沸点が30～170℃のアルコールまたは沸点が30～170℃の炭化水素から選ばれる。第1の溶媒のケトン類、エステル類及びエーテル類については、好ましくはアセトン、酢酸メチル、蟻酸メチル、蟻酸エチルである。第2の溶媒は、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、アセト酢酸メチル、ジオキサン、1, 3-ジオキソランが好ましい。

【0024】第3の溶媒は、沸点が30～170℃のアルコールまたは沸点が30～170℃の炭化水素から選ばれる。アルコールは一価であることが好ましい。アル

10

コールの炭化水素部分は、直鎖であっても、分岐を有していても環状であってもよい。炭化水素部分は、飽和脂肪族炭化水素であることが好ましい。アルコールの水酸基は、第一級～第三級のいずれであってもよい。アルコールの例には、メタノール（沸点：64. 65℃）、エタノール（78. 325℃）、1-プロパノール（97. 15℃）、2-プロパノール（82. 4℃）、1-ブタノール（117. 9℃）、2-ブタノール（99. 5℃）、*t*-ブタノール（82. 45℃）、1-ペンタノール（137. 5℃）、2-メチル-2-ブタノール（101. 9℃）およびシクロヘキサノール（161℃）が含まれる。アルコールについては、2種類以上の混合液で用いてもよい。炭化水素は、直鎖であっても、分岐を有していても、環状であってもよい。芳香族炭化水素と脂肪族炭化水素のいずれも用いることができる。脂肪族炭化水素は、飽和であっても不飽和であってもよい。炭化水素の例には、シクロヘキサン（沸点：80. 7℃）、ヘキサン（69℃）、ベンゼン（80. 1℃）、トルエン（110. 6℃）およびキシレン（138. 4～144. 4℃）が含まれる。

【0025】3種混合溶媒中には、第1の溶媒が30～95重量%含まれることが好ましく、40～90重量%含まれることがより好ましく、50～90重量%含まれることが更に好ましく、50～重量%含まれることが最も好ましい。第2の溶媒及び第3の溶媒は、1～40重量%含まれることが好ましく、3～30重量%含まれることがより好ましい。本発明で好ましいこれらの溶媒の組み合わせは、以下のものを挙げることができる。セルロースアシレート/酢酸メチル/シクロヘキサノン/メタノール/エタノール（X/（70-X）/20/5/5、重量部）、セルロースアシレート/酢酸メチル/メチルエチルケトン/アセトン/メタノール/エタノール（X/（50-X）/20/20/5/5、重量部）、セルロースアシレート/アセトン/アセト酢酸メチル/エタノール（X/（75-X）/20/5、重量部）、セルロースアシレート/酢酸メチル/シクロペンタノン/メタノール/エタノール（X/（80-X）/10/5/5、重量部）、セルロースアシレート/酢酸メチル/1, 3-ジオキソラン/メタノール/エタノール（X/（70-X）/20/5/5、重量部）、セルロースアシレート/酢酸メチル/ジオキサン/アセトン/メタノール/エタノール（X/（60-X）/20/10/5/5、重量部）、セルロースアシレート/1, 3-ジオキソラン/シクロヘキサノン/メチルエチルケトン/メタノール/エタノール（X/（55-X）/20/10/5/5/5、重量部）が好ましい組み合わせである。ここでXはセルロースアシレートの重量部を表わし、好ましくは10～25であり特に13～25である。

【0026】本発明に用いるセルロースアシレート溶液

(7)

11

には、上記本発明の有機溶媒以外に、フルオロアルコールやメチレンクロライドを本発明の全有機溶媒量の10重量%以下含有させることもフィルムの透明性を向上させたり、溶解性を早めたりする上で好ましい。フルオロアルコールとしては沸点が165℃以下のものがよく、好ましくは111℃以下がよく、更に80℃以下が好ましい。フルオロアルコールは炭素原子数が2から10程度、好ましくは2から8程度のものがよい。また、フルオロアルコールはフッ素原子含有脂肪族アルコールで、置換基があってもなくてもよい。置換基としてはフッ素原子含有或いはなしの脂肪族置換基、芳香族置換基などがよい。

【0027】このようなフルオロアルコールは例えば、(以下括弧内は沸点である) 2-フルオロエタノール(103℃)、2, 2, 2-トリフルオロエタノール(80℃)、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール(109℃)、1, 3-ジフルオロ-2-プロパノール(55℃)、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサ-2-メチル-2-プロパノール(62℃)、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール(59℃)、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-1-プロパノール(80℃)、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-1-ブタノール(114℃)、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-1-ブタノール(97℃)、パーフルオロ-tert-ブタノール(45℃)、2, , 2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロ-1, 5-ペンタンジオール(111.5℃)、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロ-1-オクタノール(95℃)、1-(ペンタフルオロフェニル)エタノール(82℃)、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンジルアルコール(115℃)、などが含まれる。これらのフルオロアルコールは一種又は二種以上使用してもよい。

【0028】本発明のセルロースアシレート溶液を調製する際に、容器内に窒素ガスなどの不活性ガスを充填させてもよい。セルローストリアセレート溶液の製膜直前の粘度は、製膜の際に流延可能な範囲であればよく、通常10Pa・s~2000Pa・sの範囲に調製されることが好ましく、特に30Pa・s~400Pa・sが好ましい。なお、この時の温度はその流延時の温度であれば特に限定されないが、好ましくは-5~70℃であり、より好ましくは-5~55℃である。本発明のセルロースアシレート溶液には、各調製工程において用途に応じた種々の添加剤を加えることができる。またその添加する時期はドープ作製工程において何れでも添加しても良いが、ドープ調製工程の最後の調製工程に添加剤を添加し調製する工程を加えて行ってもよい。それらの添加剤は、可塑剤、紫外線防止剤や劣化防止剤(例、酸化防止剤、過酸化分解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤、アミン)である。

12

【0029】好ましく添加される可塑剤としては、リン酸エステルまたはカルボン酸エステルが用いられる。リン酸エステルの例には、トリフェニルホスフェート(TPP)およびトリクレジルホスフェート(TCP)、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェートが含まれる。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステルおよびクエン酸エステルが代表的である。フタル酸エステルの例には、ジメチルフタレート(DMP)、ジエチルフタレート(DEP)、ジブチルフタレート(DBP)、ジオクチルフタレート(DOP)、ジフェニルフタレート(DPP)およびジエチルヘキシルフタレート(DEHP)が含まれる。クエン酸エステルの例には、O-アセチルクエン酸トリエチル(OACTE)およびO-アセチルクエン酸トリブチル(OACTB)、クエン酸アセチルトリエチル、クエン酸アセチルトリブチル、が含まれる。

【0030】その他のカルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。グリコール酸エステルの例としては、トリアセチン、トリブチリン、ブチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレートなどがある。中でもトリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリブチルホスフェート、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジエチルヘキシルフタレート、トリアセチン、エチルフタリルエチルグリコレートが好ましい。特にトリフェニルホスフェート、ジエチルフタレート、エチルフタリルエチルグリコレートが好ましい。これらの可塑剤は1種でもよいし2種以上併用してもよい。可塑剤の添加量はセルロースアシレートに対して5~30重量%以下、特に8~16重量%以下が好ましい。これらの化合物は、セルロースアシレート溶液の調製の際に、セルロースアシレートや溶媒と共に添加してもよいし、溶液調製中や調製後に添加してもよい。

【0031】その他、本発明においてはその光学的異方性を小さくする可塑剤として、特開平11-124445号記載の(ジ)ペンタエリスリトールエステル類、特開平11-246704号記載のグリセロールエステル類、特開2000-63560号記載のジグリセロールエステル類、特開平11-92574号記載のクエン酸エステル類、特開平11-90946号記載の置換フェニルリン酸エステル類などが好ましく用いられる。

【0032】劣化防止剤や紫外線防止剤については、特開昭60-235852号、特開平3-199201号、同5-1907073号、同5-194789号、

(8)

13

同5-271471号、同6-107854号、同6-118233号、同6-148430号、同7-11056号、同7-11055号、同7-11056号、同8-29619号、同8-239509号、特開2000-204173号の各公報に記載がある。劣化防止剤の添加量は、調製するセルロースアシレート溶液（ドープ）の0.01~1重量%であることが好ましく、0.01~0.2重量%であることがさらに好ましい。特に好ましい劣化防止剤の例としては、ブチル化ヒドロキシルエン（BHT）を挙げることができる。なお、平均酢化度が55.0~58.0%であるセルロースアシレートは、平均酢化度が58.0%以上であるセルローストリアセレートと比較して、調製した溶液の安定性や製造したフィルムの物性が劣るとの欠点がある。しかし、上記のような劣化防止剤、特にブチル化ヒドロキシルエン（BHT）のような酸化防止剤を用いることで、この欠点を実質的に解消することが可能である。

【0033】本発明では、更に好ましくは一種または二種以上の紫外線吸収剤をセルロースアシレート溶液は含有する。液晶用紫外線吸収剤は、液晶の劣化防止の観点から、波長370nm以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ、液晶表示性の観点から、波長400nm以上の可視光の吸収が少ないものが好ましい。例えば、オキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物などが挙げられる。特に好ましい紫外線吸収剤は、ベンゾトリアゾール系化合物やベンゾフェノン系化合物である。中でも、ベンゾトリアゾール系化合物は、セルロースアシレートに対する不要な着色が少ないことから、好ましい。

【0034】好ましい紫外線防止剤として、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-〔3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル〕プロピオネート〕、2, 2'-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、2, 2'-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、トリエチレングリコール-ビス〔3-〔3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル〕プロピオネート〕、1, 6-ヘキサンジオール-ビス〔3-〔3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル〕プロピオネート〕、2, 4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、2, 2'-チオジエチレンビス〔3-〔3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル〕プロピオネート〕、オクタデシル-3-〔3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル〕プロピオネート、N, N'-ヘキサメチレ

14

ンビス〔3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナミド〕、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス〔3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル〕ベンゼン、トリス-〔3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル〕-イソシアヌレートなどが挙げられる。特に2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-〔3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル〕プロピオネート〕、トリエチレングリコール-ビス〔3-〔3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル〕プロピオネート〕が最も好ましい。また例えば、N, N'-ビス〔3-〔3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル〕プロピオニル〕ヒドラジンなどのヒドラジン系の金属不活性剤やトリス〔2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル〕フォスファイトなどの燐系加工安定剤を併用してもよい。これらの化合物の添加量は、セルロースアシレートに対して重量割合で1ppm~1.0%が好ましく、10~1000ppmが更に好ましい。

【0035】本発明においては、セルロースアシレート溶液中に光学異方性をコントロールするためのレターデーション上昇剤が、場合により添加される。これらは、セルロースアシレートフィルムのレターデーションを調整するため、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物をレターデーション上昇剤として使用することが好ましい。芳香族化合物は、セルロースアシレート100質量部に対して、0.01乃至20質量部の範囲で使用する。芳香族化合物は、セルロースアシレート100質量部に対して、0.05乃至15質量部の範囲で使用する。好ましく、0.1乃至10質量部の範囲で使用する。二種類以上の芳香族化合物を併用してもよい。芳香族化合物の芳香族環には、芳香族炭化水素環に加えて、芳香族性ヘテロ環を含む。

【0036】芳香族炭化水素環は、6員環（すなわち、ベンゼン環）であることが特に好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、不飽和ヘテロ環である。芳香族性ヘテロ環は、5員環、6員環または7員環であることが好ましく、5員環または6員環であることがさらに好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、最多の二重結合を有する。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子が好ましく、窒素原子が特に好ましい。芳香族性ヘテロ環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、インチアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、フラザン環、トリアゾール環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環および1, 3, 5-トリアジン環が含まれる。

【0037】本発明の光学特性について記す。フィルムの面内のレターデーション（Re）について記すと、その測定法はエリブソメーター（偏光解析計AEP-10



15

0：島津製作所（株）製）を用いて、波長632.8nmにおける面内の縦横の屈折率差にフィルム膜厚さを乗じたものであり、下記の式で求められる。

$$Re = (n_x - n_y) \times d$$

$n_x$ ：横方向の屈折率、 $n_y$ ：縦方向の屈折率

小さいほど、面内方向の光学異方性がないことを示すが0～300nmの範囲で用途に応じて用いられる。又、フィルムの厚さ方向のレターデーション(Rth)も重要であり、波長632.8nmにおける厚さ方向の複屈折にフィルム膜厚さを乗じたものであり、下記の式で求められる。

$$Rth = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

$n_x$ ：横方向の屈折率、 $n_y$ ：縦方向の屈折率、 $n_z$ ：厚さ方向の屈折率

厚さ方向の屈折率が小さいほど、厚さ方向の光学異方性がないことを示すが、その使用用途によって好ましい範囲は定まる。一般には、本発明のセルロースアシレートフィルムのRthは100μm当たり、0nm～600nmであり、さらに好ましくは0nm～400nm、最も好ましくは0nm乃至250nmで用いられる。

【0038】また、感材用支持体としては、ライトパイピング防止用の着色剤化合物を添加してもよい。着色剤の含有量は、セルロースアシレートに対する重量割合で10～1000ppmが好ましく、50～500ppmが更に好ましい。この様に着色剤を含有させることにより、セルロースアシレートフィルムのライトパイピングが減少でき、黄色味を改良することができる。これらの化合物は、セルロースアシレート溶液の調製の際に、セルロースアシレートや溶媒と共に添加してもよいし、溶液調製中や調製後に添加してもよい。

【0039】また、本発明のセルロースアシレート溶液には、必要に応じて更に種々の添加剤を溶液の調製前から調製後のいずれの段階で添加してもよい。例えば微粒子を添加してフィルムの軋みを防止する目的で、シリカ、カオリン、タルク、ケイソウ土、石英、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、アルミナなどの無機微粒子、カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属の塩などの熱安定剤、帯電防止剤、難燃剤、滑剤、油剤などである。

【0040】本発明のセルロースアシレート溶液（ドープ）の溶解方法は、特に限定されないが、室温でもよく更には好ましくは冷却溶解法又は高温高压溶解法に従い実施される。まず好ましく用いられる冷却溶解方法について述べると、室温近辺の温度（-10～40℃）で有機溶媒中にセルロースアシレートを攪拌しながら徐々に添加される。複数の溶媒を用いる場合は、その添加順は特に限定されない。例えば、主溶媒中にセルロースアシレートを添加した後に、他の溶媒（例えばケトン、アルコールなどの溶媒）を添加してもよいし、逆に他の溶媒を予めセルロースアシレートにて湿らせた後に主溶媒を

16

加えてもよく、不均一溶解の防止に有効である。セルロースアシレートの量は、この混合物中に10～40重量%含まれるように調整することが好ましい。セルロースアシレートの量は、10～30重量%であることがさらに好ましい。さらに、混合物中には任意の添加剤を添加しておいてもよい。

【0041】次に、混合物は-100～-10℃（好ましくは-80～-10℃、さらに好ましくは-80～-30℃、最も好ましくは-80～-50℃）に冷却される。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴（-75℃）や冷却したジエチレングリコール溶液（-30～-20℃）中で実施できる。このように冷却すると、セルロースアシレートと有機溶媒の混合物は固化する。冷却速度は、特に限定されないがバッチ式での冷却の場合は、冷却に伴いセルロースアシレート溶液の粘度が上がり、冷却効率が劣るために所定の冷却温度に達するために効率よい溶解タンクとすることが必要である。また、本発明のセルロースアシレート溶液は膨潤させたと、所定の冷却温度にした冷却装置を短時間移送することで達成できる。冷却時間は溶解すれば特に限定されないが、好ましくは10秒～2日が好ましく更には30秒～12時間が好ましい。

【0042】冷却したセルロースアシレート溶液は、0～200℃（好ましくは0～150℃、さらに好ましくは0～120℃、最も好ましくは0～50℃）に加温することが好ましく、有機溶媒中にセルロースアシレートが流動する溶液となる。この場合に、昇温は室温中に放置するだけでもよく温浴中で加温してもよい。この時、圧力を0.3～3MPaになることが挙げられるが、特に問題ない。その場合は、極力短時間で実施することが好ましく、0.5～60分以内が好ましく、特に0.5～2分の短時間の加熱が推奨される。

【0043】なお、溶解が不十分である場合は冷却、加温の操作を繰り返してもよい。溶解が十分であるかどうかは、目視により溶液の外観を観察するだけで判断することができる。冷却溶解方法においては、冷却時の結露による水分混入を避けるため、密閉容器を用いることが望ましい。また、冷却加温操作において、冷却時に加圧し、加温時に減圧すると溶解時間を短縮することができる。加圧および減圧を実施するためには、耐圧性容器を用いることが望ましい。

【0044】次に、本発明のセルロースアシレート溶液（ドープ）の調製は、高温溶解法に従い実施されても好ましく、以下に説明する。まず室温近辺の温度（-10～40℃）で有機溶媒中にセルロースアシレートを攪拌しながら徐々に添加される。次にセルロースアシレートの有機溶媒混合液は、0.2MPa～3.0MPaの加圧下で70～240℃に加熱される（好ましくは80～220℃、更に好ましくは100～200℃、最も好ましくは100～190℃）。加熱は、例えば高压蒸気でもよく電

(10)

17

気熱源でもよい。さらに炭酸ガスを溶媒に共存させ、所謂超臨界状態での溶解方法をとってもよく、炭酸ガスが溶液中の5〜30重量%であることが好ましい。この場合は、より低い温度の高圧下で溶解を達成できる。高圧のためには耐圧容器あるいは耐圧ラインを必要とするが、鉄やステンレス製あるいは他の金属耐圧容器やラインのいずれでもよく、特に限定されない。次にこれらの加熱溶液はそのままでは塗布できないため、使用された溶媒の最も低い沸点以下に冷却する必要がある。その場合、−10〜50℃に冷却して常圧に戻すことが一般的である。冷却はセルロースアシレート溶液が内蔵されている高圧高温容器やラインを、室温に放置するだけでもよく、更に好ましくは冷却水などの冷媒を用いて該装置を冷却してもよい。なお、溶解を早めるために加熱と冷却の操作を繰り返してもよい。溶解が十分であるかどうかは、目視により溶液の概観を観察するだけで判断することができる。高圧高温溶解方法においては、溶媒の蒸発を避けるために密閉容器を用いる。また、膨潤工程において、加圧や減圧にしたりすることで更に溶解時間を短縮することができる。加圧及び減圧を実施するためには、耐圧性容器あるいはラインが必須である。

【0045】上記で得られた本発明のドーブのセルロースアシレート溶液の濃度は前述のごとく、高濃度のドーブが得られるのが特徴であり、濃縮という手段に頼らずとも高濃度でしかも安定性の優れたセルロースアシレート溶液が得られる。しかし場合により、更に溶解し易くするために低い濃度で溶解してから、しかる後に濃縮手段を用いて濃縮してもよい。濃縮の方法としては、特に限定するものはないが、例えば、低濃度溶液を筒体とその内部の周方向に回転する回転羽根外周の回転軌跡との間に導くとともに、溶液との間に温度差を与えて溶媒を蒸発させながら高濃度溶液を得る方法（例えば、特開平4-259511号公報等）、加熱した低濃度溶液をノズルから容器内に吹き込み、溶液をノズルから容器内壁に当たるまでの間で溶媒をフラッシュ蒸発させるとともに、溶媒蒸気を容器から抜き出し、高濃度溶液を容器底から抜き出す方法（例えば、USP第2,541,012号、同第2,858,229号、同第4,414,341号、同第4,504,355号各明細書等などに記載の方法）等で実施できる。

【0046】溶液は流延に先だって金網やネルなどの適当な濾材を用いて、未溶解物やゴミ、不純物などの異物を濾過除去しておくのが好ましい。セルロースアシレート溶液の濾過には絶対濾過精度が0.05〜100μmのフィルタを用いられ、さらには絶対濾過精度が0.5〜10μmであるフィルタを用いることが好ましい。その場合、16kg/cm<sup>2</sup>以下（好ましくは12kg/cm<sup>2</sup>以下、更に好ましくは10kg/cm<sup>2</sup>以下、特に好ましくは2kg/cm<sup>2</sup>以下の濾過圧力で濾過することが好ましい。このろ過によりクロスニコル状態で認

18

識される大きさが50μmを越える異物は面積250mm<sup>2</sup>当たり実質上0個が達成でき、さらには5〜50μmの異物が面積250mm<sup>2</sup>当たり200個以下が達成でき、偏光板用保護膜の商品価値を著しくあげることができる。ここで、本発明で得られるフィルムはクロスニコル状態で配置した二枚の偏光板の間に置かれ、一方の偏光板の外側から光を当て、他方の偏光板の外側から顕微鏡（透過光源で倍率30倍）で認識し、その時の異物の数を10箇所にとわって測定し、この評価を5回繰り返した時の異物の数と定義したものである。

【0047】本発明のセルロースアシレート溶液を用いたフィルムの製造方法について述べる。本発明のセルロースアシレートフィルムを製造する方法及び設備は、従来セルローストリアセテートフィルム製造に供する溶液流延製膜方法及び溶液流延製膜装置が用いられる。溶解タンク（釜）から調製されたドーブ（セルロースアシレート溶液）をストックタンクで一旦貯蔵し、ドーブに含まれている泡を脱泡したり最終調製をする。ドーブをドーブ排出口から、例えば回転数によって高精度に定量送液できる加圧型定量ギヤポンプを通して加圧型ダイに送り、ドーブを加圧型ダイの口金（スリット）からエンドレスに走行している流延部の支持体の上に均一に流延され、支持体がほぼ一周した剥離点で、生乾きのドーブ膜（ウェブとも呼ぶ）を支持体から剥離する。得られるウェブの両端をクリップで挟み、幅保持しながらテンターで搬送して乾燥し、続いて乾燥装置のロール群で搬送し乾燥を終了して巻き取り機で所定の長さに巻き取る。テンターとロール群の乾燥装置との組み合わせはその目的により変わる。ハロゲン化銀写真感光材料や電子ディスプレイ用機能性保護膜に用いる溶液流延製膜方法においては、溶液流延製膜装置の他に、下引層、帯電防止層、ハレーション防止層、保護層等の支持体への表面加工のために、塗布装置が付加されることが多い。以下に各製造工程について簡単に述べるが、これらに限定されるものではない。

【0048】まず、調製したセルロースアシレート溶液（ドーブ）は、ソルベントキャスト法によりセルロースアシレートフィルムを作製される際に、ドーブはドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドーブは、固形分量が5〜40%となるように濃度を調整される。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。ソルベントキャスト法における流延および乾燥方法については、米国特許2336310号、同2367603号、同2492078号、同2492977号、同2492978号、同2607704号、同2739069号、同2739070号、英国特許640731号、同736892号の各明細書、特公昭45-4554号、同49-5614号、特開昭60-176834号、同60-203430号、同62-115035号の各公報に

(11)

19

記載がある。ドープは、表面温度が10℃以下のドラムまたはバンド上に流延することが好ましく用いられる。

【0049】本発明では得られたセルロースアシレート溶液を、支持体としての平滑なバンド上或いはドラム上に単層液として流延してもよいし、2層以上の複数のセルロースアシレート液を流延してもよい。複数のセルロースアシレート溶液を流延する場合、支持体の進行方向に間隔を置いて設けた複数の流延口からセルロースアシレートを含む溶液をそれぞれ流延させて積層させながらフィルムを作製してもよく、例えば特開昭61-158414号、特開平1-122419号、特開平11-198285号、などに記載の方法が適応できる。また、2つの流延口からセルロースアシレート溶液を流延することによってもフィルム化することでもよく、例えば特公昭60-27562号、特開昭61-94724号、特開昭61-947245号、特開昭61-104813号、特開昭61-158413号、特開平6-134933号、に記載の方法で実施できる。また、特開昭56-162617号に記載の高粘度セルロースアシレート溶液の流れを低粘度のセルロースアシレート溶液で包み込み、その高、低粘度のセルロースアシレート溶液を同時に押出すセルロースアシレートフィルム流延方法でもよい。

【0050】或いはまた2個の流延口を用いて、第一の流延口により支持体に成型したフィルムを剥ぎ取り、支持体面に接していた側に第二の流延を行なうことでより、フィルムを作製することでもよく、例えば特公昭44-20235号に記載されている方法である。流延するセルロースアシレート溶液は同一の溶液でもよいし、異なるセルロースアシレート溶液でもよく特に限定されない。複数のセルロースアシレート層に機能を持たせるために、その機能に応じたセルロースアシレート溶液を、それぞれの流延口から押出せばよい。さらの本発明のセルロースアシレート溶液は、他の機能層（例えば、接着層、染料層、帯電防止層、アンチハレーション層、UV吸収層、偏光層など）を同時に流延することも実施しうる。

【0051】従来の単層液では、必要なフィルム厚さにするためには高濃度で高粘度のセルロースアシレート溶液を押出すことが必要であり、その場合セルロースアシレート溶液の安定性が悪くて固形物が発生し、ブツ故障となったり、平面性が不良であったりして問題となることが多かった。この解決として、複数のセルロースアシレート溶液を流延口から流延することにより、最外層用に低粘度の溶液を内部層用の高粘度の溶液を同時に支持体上に押出すことができ、平面性も良化し優れた面状のフィルムが作製できるばかりでなく、濃厚なセルロースアシレート溶液を用いることで乾燥負荷の低減化が達成でき、フィルムの生産スピードを高めることができた。共流延の場合の膜厚は、各層の厚さは特に限定されない

20

が、好ましくは外部層が内部層より薄いことが好ましく用いられる。その際の外部層の膜厚は、1～50μmが好ましく、特に好ましくは1～20μmである。

【0052】さらに詳細に本発明に有用な流延方法について記すと、調製されたドープを加圧ダイから支持体上に均一に押し出す方法、一旦支持体上に流延されたドープをブレードで膜厚を調節するドクターブレードによる方法、或いは逆回転するロールで調節するリバースロールコーターによる方法等があるが、加圧ダイによる方法が好ましい。加圧ダイにはコートハンガータイプやTダイタイプ等があるがいずれも好ましく用いることができる。また、ここで挙げた方法以外にも従来知られているセルローストリアセート溶液を流延製膜する種々の方法（例えば特開昭61-94724号、同61-148013号、特開平4-85011号、同4-286611号、同5-185443号、同5-185445号、同6-278149号、同8-207210号公報などに記載の方法）を好ましく用いることが出来、用いる溶媒の沸点等の違いを考慮して各条件を設定することによりそれぞれの公報に記載の内容と同様の効果が得られる。

【0053】本発明のセルロースアシレートフィルムを製造するのに使用されるエンドレスに走行する支持体としては、表面がクロムメッキによって鏡面仕上げされたドラムや表面研磨によって鏡面仕上げされたステンレスベルト（バンドといってもよい）が用いられる。本発明のセルロースアシレートフィルムの製造に用いられる加圧ダイは、支持体の上方に1基或いは2基以上の設置でもよい。好ましくは1基又は2基である。2基以上設置する場合には流延するドープ量をそれぞれのダイに種々な割合にわけてもよく、複数の精密定量ギヤポンプからそれぞれの割合でダイにドープを送液する。

【0054】本発明のセルロースアシレートフィルムの製造に係わる支持体上におけるドープの乾燥は、一般的には支持体（ドラム或いはベルト）の表面側、つまり支持体上にあるウェブの表面から熱風を当てる方法、ドラム或いはベルトの裏面から熱風を当てる方法、温度コントロールした液体をベルトやドラムのドープ流延面の反対側の裏面から接触させて、伝熱によりドラム或いはベルトを加熱し表面温度をコントロールする液体伝熱方法などがあるが、裏面液体伝熱方式が好ましい。流延される前の支持体の表面温度はドープに用いられている溶媒の沸点以下であれば何度でもよい。しかし乾燥を促進するためには、また支持体上での流動性を失わせるためには、使用される溶媒の内の最も沸点の低い溶媒の沸点より1～10℃低い温度に設定することが好ましい。

【0055】本発明のセルロースアシレートフィルムの乾燥工程における乾燥温度は30～250℃、特に40～180℃が好ましい。さらに残留溶媒を除去するために、50～160℃で乾燥され、その場合逐次温度を変

(12)

21

えた高温風で乾燥して残留溶剤を蒸発させることが好ましく用いられている。以上の方法は、特公平5-17844号公報に記載がある。この方法によると、流延から剥ぎ取りまでの時間を短縮することが可能である。使用する溶媒によって乾燥温度、乾燥風量及び乾燥時間が異なり、使用溶媒の種類、組合せに応じて適宜選べばよい。最終仕上がりフィルムの残留溶媒量は2重量%以下、更に0.4重量%以下であることが、寸度安定性が良好なフィルムを得る上で好ましい。なお本発明においては、本発明の剥離剤で更に剥離時間を短縮でき、かつ剥離時の抵抗が低くなることで、面状（剥離時の横方向のムラ、ゲル状ブツの剥げ残りに起因するブツなど）の悪化がないセルロースアシレートフィルムを得ることができる。

【0056】支持体から剥離後の乾燥工程では、溶媒の蒸発によってフィルムは巾方向に収縮しようとする。高温で乾燥するほど収縮が大きくなる。この収縮は可能な限り抑制しながら乾燥することが、出来上がったフィルムの平面性を良好にする上で好ましい。この点から、例えば、特開昭62-46625号公報に示されているような乾燥全工程或いは一部の工程を幅方向にクリップでウェブの巾両端を巾保持しつつ乾燥させる方法（テンター方式）が好ましい。

【0057】セルロースアシレートフィルムを製造する速度はベルトの長さ、乾燥方法、ドープ溶媒組成等によっても変化するが、ウェブをベルトから剥離する時点での残留溶媒の量によって殆ど決まってしまう。つまり、ドープ膜の厚み方向でのベルト表面付近での溶媒濃度が高すぎる場合には、剥離した時、ベルトにドープが残ってしまい、次の流延に支障を来すため、剥離残りは絶対あってはならないし、更に剥離する力に耐えるだけのウェブ強度が必要であるからである。剥離時点での残留溶媒量は、ベルトやドラム上での乾燥方法によっても異なり、ドープ表面から風を当てて乾燥する方法よりは、ベルト或いはドラム裏面から伝熱する方法が効果的に残留溶媒量を低減することができる。

【0058】更には、積極的に幅方向に延伸する方法もあり、本発明では、例えば、特開昭62-115035号、特開平4-152125号、同4-284211号、同4-298310号、同11-48271号などに記載されている。これは、セルロースアシレートフィルムの面内レターゲーション値を高い値とするためには、製造したフィルムを延伸される。フィルムの延伸は、常温または加熱条件下で実施する。加熱温度は、フィルムのガラス転移温度以下であることが好ましい。フィルムの延伸は、一軸延伸でもよく2軸延伸でもよい。フィルムは、乾燥中の処理で延伸することができ、特に溶媒が残存する場合は有効である。例えば、フィルムの搬送ローラーの速度を調節して、フィルムの剥ぎ取り速度よりもフィルムの巻き取り速度の方を速くするとフィ

22

ルムは延伸される。フィルムの巾をテンターで保持しながら搬送して、テンターの巾を徐々に広げることによってもフィルムを延伸できる。フィルムの乾燥後に、延伸機を用いて延伸すること（好ましくはロング延伸機を用いる一軸延伸）もできる。フィルムの延伸倍率（元の長さに対する延伸による増加分の比率）は、10～30%であることが好ましい。これら流延から後乾燥までの工程は、空気雰囲気下でもよいし窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下でもよい。本発明のセルロースアシレートフィルムの製造に係わる巻き取り機は一般的に使用されているものでよく、定テンション法、定トルク法、テーパテンション法、内部応力一定のプログラムテンションコントロール法などの巻き取り方法で巻き取ることができる。

【0059】本発明の出来上がり（乾燥後）のセルロースアシレートフィルムの厚さは、使用目的によって異なるが、通常5～500 $\mu$ mの範囲であり、更に20～250 $\mu$ mの範囲が好ましく、特に30～180 $\mu$ mの範囲が最も好ましい。なお、光学用途としては30～110 $\mu$ mの範囲が特に好ましい。フィルム厚さの調製は、所望の厚さになるように、ドープ中に含まれる固形分濃度、ダイの口金のスリット間隙、ダイからの押し出し圧力、支持体速度等を調節すればよい。次に本発明では、前述した方法でセルロースアシレート溶液を流延・乾燥してセルロースアシレートフィルムを得られるが、その際に本発明ではセルロースアシレート溶液が作製された製造装置を、セルロースアシレートフィルム製造後に、特定の洗浄液を用いて常温で洗浄することが好ましい。本発明で言うところのセルロースアシレート溶液の製造工程とは、セルロースアシレート溶液を作製する際の膨潤仕込み装置、常温、冷却或いは高温高压溶解装置、続いて流延される流延ギヤー内部及びその流延口、これらの装置間を接続する配管、更にはろ過装置、一時的にセルロースアシレート溶液を貯蔵するストックタンク、濃縮装置、各種添加物を添加・攪拌する攪拌・混合装置などを示す。本発明のセルロースアシレート溶液を用いてセルロースアシレートフィルムを作製した後、これらの製造装置は、次のセルロースアシレート溶液を作製しセルロースアシレートフィルムを作製するために、利用した製造装置を洗浄することが必須である。

【0060】洗浄液としては、好ましくは非ハロゲン系溶媒であり、酢酸メチル、蟻酸メチル、アセトン又はオキソランから選ばれる少なくとも一種の有機溶媒と、炭素数3～12のケトン類、及び／または少なくとも一種の水又は炭素数1～6のアルコール類からなる混合溶媒であることが特に好ましい。炭素数3～12のケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキ

(13)

23

サノンなどが挙げられ、その中でもアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンが好ましい。またアルコール類としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、シクロヘキサノールを挙げることが出来、特に好ましくはメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノールである。

【0061】これらの洗浄液は、その組み合わせにおいて特に限定されないが、好ましくは、酢酸メチル/シクロヘキサノン/メタノール (80/10/10、重量部)、酢酸メチル/アセトン/メタノール (60/30/10、重量部)、酢酸メチル/ジエチルケトン/エタノール (85/10/5、重量部)、酢酸メチル/シクロペンタノン/メタノール (80/20/10、重量部)、酢酸メチル/1,3ジオキソラン/プロパノール (85/10/5、重量部)、酢酸メチル/ジオキサン/アセトン/メタノール (60/20/10/10、重量部)、および酢酸メチル/アセトン/メチルエチルケトン/メタノール (50/30/10/10、重量部) が好ましい組み合わせである。これらの中でも特に酢酸メチル/アセトン/メタノール (60/30/10、重量部)、酢酸メチル/シクロヘキサノン/メタノール (80/10/10、重量部)、酢酸メチル/アセトン/メチルエチルケトン/メタノール (50/30/10/10、重量部) 酢酸メチル/アセトン/メチルエチルケトン/メタノール/水 (50/30/10/5/5、重量部) が好ましい。これらの洗浄液を用いることによって作製される本発明のセルロースアシレートフィルムは、異物のない面状のよいフィルムを得ることができる。

【0062】以下に本発明で得られるセルロースアシレートフィルムについてさらに利用形態を詳細に記述する。本発明ではセルロースアシレートフィルムの表面処理を行うことによって、セルロースアシレートフィルムと各機能層 (例えば、下塗層およびバック層) との接着の向上を達成することができる。本発明は、グロー放電処理、紫外線照射処理、コロナ処理、火炎処理、酸またはアルカリ処理を用いることができる。ここでいうグロー放電処理とは、10-3~20Torrの低压ガス下で、いわゆる低温プラズマのことである。

【0063】グロー放電処理は、米国特許3462335号、同3761299号、同4072769号及び英国特許891469号明細書に記載されている。また不活性ガス、酸化窒素類、有機化合物ガス等の特定のガス等を導入することも行われる。ポリマーの表面をグロー放電処理するには大気圧でもよいし減圧下で実施されてもよい。放電雰囲気ガス組成を放電開始後にポリエーテル支持体自身が放電処理を受けることにより容器内に発生する気体種のみにした特開昭59-556430号

24

も用いられる。また真空グロー放電処理する際に、セルロースアシレートフィルムの表面温度を80℃以上180℃以下にして放電処理を行う特公昭60-16614号、も応用できる。グロー放電処理の雰囲気は酸素、窒素、ヘリウムあるいはアルゴンのような種々のガスや水を導入しながら実施してもよい。グロー放電処理時の真空度は0.005~20Torrが好ましく、より好ましくは0.02~2Torrである。また、電圧は500~5000Vの間が好ましく、より好ましくは500~3000Vである。使用する放電周波数は、直流から数千MHz、より好ましくは50Hz~20MHz、さらに好ましくは1KHz~1MHzである。放電処理強度は、0.01KV・A・分/m<sup>2</sup>~5KV・A・分/m<sup>2</sup>が好ましく、より好ましくは0.15KV・A・分/m<sup>2</sup>~1KV・A・分/m<sup>2</sup>である。

【0064】次に紫外線照射法も本発明では好ましく用いられ、特公昭43-2603号、特公昭43-2604号、特公昭45-3828号記載の処理方法によって行われるのが好ましい。水銀灯は石英管からなる高圧水銀灯で、紫外線の波長が180~380nmの間であるものが好ましい。紫外線照射の方法については、光源はセルロースアシレートフィルムの表面温度が150℃前後にまで上昇することが支持体性能上問題なければ、主波長が365nmの高圧水銀灯ランプを使用することができる。低温処理が必要とされる場合には主波長が254nmの低压水銀灯が好ましい。またオゾンレスタイプの高圧水銀ランプ、及び低压水銀ランプを使用する事も可能である。処理光量に関しては処理光量が多いほどセルロースアシレートフィルムと被接着層との接着力は向上するが、光量の増加に伴い支持体が着色し、また支持体が脆くなるという問題が発生する。従って、365nmを主波長とする高圧水銀ランプで、照射光量20~10000 (mJ/cm<sup>2</sup>) がよく、より好ましくは50~2000 (mJ/cm<sup>2</sup>) である。254nmを主波長とする低压水銀ランプの場合には、照射光量100~10000 (mJ/cm<sup>2</sup>) がよく、より好ましくは300~1500 (mJ/cm<sup>2</sup>) である。

【0065】さらに本発明ではセルロースアシレートフィルムの表面処理としてコロナ放電処理も好ましく用いられ、特公昭39-12838号、特開昭47-19824号、特開昭48-28067号、特開昭52-42114号記載等の処理方法によって行うことができる。コロナ放電処理装置は、Pillar社製ソリッドステートコロナ処理機、LEPEL型表面処理機、VETAPHON型処理機等を用いることができる。処理は空气中で常圧で行うことができる。処理時の放電周波数は、5~40KV、より好ましくは10~30KVであり、波形は交流正弦波が好ましい。電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは0.1~10mm、より好ましくは1.0~2.0mmである。放電は、放電帯域に設け

(14)

25

られた誘電サポートローラーの上方で処理し、処理量は、 $0.3 \sim 0.4 \text{ KV} \cdot \text{A} \cdot \text{分}/\text{m}^2$ 、より好ましくは $0.34 \sim 0.38 \text{ KV} \cdot \text{A} \cdot \text{分}/\text{m}^2$ である。

【0066】火炎処理について記述すると、用いるガスは天然ガス、液化プロパンガス、都市ガスのいずれでもかまわないが、空気との混合比が重要である。なぜなら、火炎処理による表面処理の効果は活性な酸素を含むプラズマによってもたらされると考えられるからであり、火炎の重要な性質であるプラズマの活性（温度）と酸素がどれだけ多くあるかがポイントである。このふたつを決めているのはガス／酸素比であり、過不足なく反応する場合がエネルギー密度が最も高くなりプラズマの活性が高くなる。具体的には、天然ガス／空気の好ましい混合比は容積比で $1/6 \sim 1/10$ 、好ましくは $1/7 \sim 1/9$ である。また、液化プロパンガス／空気の場合は $1/14 \sim 1/22$ 、好ましくは $1/16 \sim 1/19$ 、都市ガス／空気の場合は $1/2 \sim 1/8$ 、好ましくは $1/3 \sim 1/7$ である。また、火炎処理量は $1 \sim 50 \text{ Kcal}/\text{m}^2$ 、より好ましくは $3 \sim 20 \text{ Kcal}/\text{m}^2$ の範囲で行うとよい。またバーナーの内炎の先端と支持体の距離は $3 \sim 7 \text{ cm}$ 、より好ましくは $4 \sim 6 \text{ cm}$ にするとよい。バーナーのノズル形状は、フリンバーナー社（米国）のリボン式、ワイズ社（米国）の多穴式、エアロジェン（英国）のリボン式、春日電機（日本）の千鳥型多穴式、小池酸素（日本）の千鳥型多穴式が好ましい。火炎処理に支持体を支えるバックアップロールは中空型ロールであり、冷却水を通して水冷し、常に $20 \sim 50^\circ\text{C}$ の一定温度で処理するのがよい。

【0067】また、本発明のセルロースアシレートフィルムの表面処理として好ましく用いられるアルカリ鹼化処理を具体的に説明する。セルロースアシレートフィルム表面をアルカリ溶液に浸漬した後、酸性溶液で中和し、水洗して乾燥するサイクルで行われることが好ましい。アルカリ溶液としては、水酸化カリウム溶液、水酸化ナトリウム溶液が挙げられ、水酸化イオンの規定濃度は $0.1 \text{ N} \sim 3.0 \text{ N}$ であることが好ましく、 $0.5 \text{ N} \sim 2.0 \text{ N}$ であることがさらに好ましい。アルカリ溶液温度は、室温乃至 $90^\circ\text{C}$ の範囲が好ましく、 $40^\circ\text{C}$ 乃至 $70^\circ\text{C}$ がさらに好ましい。次に一般には水洗され、しかる後に酸性水溶液を通過させた後に、水洗して表面処理したセルロースアシレートフィルムを得る。この時、酸としては塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、蟻酸、クロロ酢酸、シュウ酸などであり、その濃度は $0.01 \text{ N} \sim 3.0 \text{ N}$ であることが好ましく、 $0.05 \text{ N} \sim 2.0 \text{ N}$ であることがさらに好ましい。本発明のセルロースアシレートフィルムが偏光板の透明保護膜として使用する場合、偏光膜との接着性の観点から、酸処理またはアルカリ処理、すなわちセルロースアセートに対するケン化処理を実施することが特に好ましい。

【0068】本発明のセルロースアシレートフィルムの

26

表面処理として酸処理も用いられる。酸としては塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、蟻酸、クロロ酢酸、シュウ酸などであり、その濃度は $0.01 \text{ N} \sim 8 \text{ N}$ であることが好ましく、 $0.05 \text{ N} \sim 3.0 \text{ N}$ であることがさらに好ましい。場合により、アルカリで中和処理することが好ましく、たとえば水酸化カリウム溶液、水酸化ナトリウム、アンモニア溶液が挙げられ、水酸化イオンの規定濃度は $0.01 \text{ N} \sim 1.0 \text{ N}$ であることが好ましく、 $0.02 \text{ N} \sim 0.5 \text{ N}$ であることがさらに好ましい。これらの方法で得られた固体の表面エネルギーは、「ぬれの基礎と応用」（リアライズ社 1989. 12. 10発行）に記載のように接触角法、湿潤熱法、および吸着法により求めることができ、接触角法を用いることが好ましい。本発明では、水の接触角が $50^\circ$ 以下、更には $40^\circ$ 以下が好ましく、特に $30^\circ$ 以下が好ましい。

【0069】支持体と乳剤層との接着を達成するために、表面活性化処理をしたのち、直接セルロースアシレートフィルム上に機能層を塗布して接着力を得る方法と、一旦何がしかの表面処理をした後、あるいは表面処理なしで、下塗層（接着層）を設けこの上に機能層を塗布する方法とがある。下塗層の構成としても種々の工夫が行われており、第1層として支持体によく隣接する層（以下、下塗第1層と略す）を設け、その上に第2層として機能層とよく接着する下塗り第2層を塗布する所謂重層法がある。

【0070】単層法においては、セルロースアシレートフィルムを膨張させ、下塗層素材と界面混合させることによって良好な接着性を達成している場合が多い。本発明に使用し得る下塗ポリマーとしては、水溶性ポリマー、セルロースアシレート、ラテックスポリマー、水溶性ポリエステルなどが例示される。水溶性ポリマーとしては、ゼラチン、ゼラチン誘導体、カゼイン、寒天、アルギン酸ソーダ、でんぷん、ポリビニールアルコール、ポリアクリル酸共重合体、無水マレイン酸共重合体などであり、セルロースアシレートとしてはカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどである。ラテックスポリマーとしては塩化ビニル含有共重合体、塩化ビニリデン含有共重合体、アクリル酸エステル含有共重合体、酢酸ビニル含有共重合体、ブタジエン含有共重合体などである。重層法における下塗第1層では、例えば塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸などの中から選ばれた単量体を出発原料とする共重合体を始めとして、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂、グラフト化ゼラチン、ニトロセルロース、等のオリゴマーもしくはポリマーなどがある。（これらについては、E. H. Immergut "Polymer Handbook" IV 187-231、Interscience Pub. New York 1966などに詳しい）

【0071】また本発明のフィルムには好ましい態様と

(15)

27

しては、偏光子と接着するための親水性バインダー層が設けられることである。例えば、 $-COOM$ 基含有の酢酸ビニル-マレイン酸共重合体化合物、又は親水性セルロース誘導体（例えばメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース等）、ポリビニルアルコール誘導体（例えば酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、ポリビニルベンザール等）天然高分子化合物（例えばゼラチン、カゼインアラビアゴム等）、親水基含有ポリエステル誘導体（例えばスルホン基含有ポリエステル共重合体）が挙げられる。

【0072】本発明で使用し得る下塗り層には、機能層の透明性などを実質的に損なわない程度に無機または、有機の微粒子をマット剤として含有させることができる。無機の微粒子のマット剤としてはシリカ（ $SiO_2$ ）、二酸化チタン（ $TiO_2$ ）、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどを使用することができる。有機の微粒子マット剤としては、ポリメチルメタクリレート、セルロースアセテートプロピオネート、ポリスチレン、米国特許4142894号に記載されている処理液可溶性のもの、米国特許4396706号に記載されているポリマーなどを用いることができる。これらの微粒子マット剤の平均粒径は $0.01 \sim 10 \mu m$ のものが好ましい。より好ましくは、 $0.05 \sim 5 \mu m$ である。また、その含有量は $0.5 \sim 600 mg/m^2$ が好ましく、更に好ましくは、 $1 \sim 400 mg/m^2$ である。本発明で用いられる下塗液は、一般に良く知られた塗布方法、例えばディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、スライドコート法、或いは、米国特許第2、681、294号明細書に記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法により塗布することができる。

【0073】本発明で応用される偏光板用保護膜の構成においては、セルロースアシレートフィルムの少なくとも一層に帯電防止層を設けたり、偏光子と接着するための親水性バインダー層が設けられることが好ましい。まず、導電性について以下に記す。導電性素材としては、導電性金属酸化物や導電性ポリマーが好ましい。なお、蒸着やスパッタリングによる透明導電性膜でもよい。導電性層は、最外層でもよいし、内部層でも問題はない。導電層の送電性は、抵抗が $10^1 \sim 10^{12} \Omega$ であることが好ましく、特に $10^1 \sim 10^{10} \Omega$ であることが好ましい。金属酸化物が好ましく、例としては $ZnO$ 、 $TiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $MgO$ 、 $BaO$ 、 $MoO_2$ 、 $V_2O_5$ 等、或いはこれらの複合酸化物が好ましく、特に $ZnO$ 、 $SnO_2$ あるいは $V_2O_5$ が好ましい。複合酸化物の異種原子例としては、 $Al$ 、 $In$ 、 $Ta$ 、 $Sb$ 、 $Nb$ 、ハロゲン元素、銀の添加が効果的であり、添加量は $0.01 mol\% \sim 25 mol\%$

28

1%の範囲が好ましい。これらの導電性金属化合物は、結晶性でもよく非晶質でもよく、形態は球状でも針状でも鱗片状でもゾル状でもよく特に限定されない。1次粒子径が $100 \text{ \AA}$ 以上 $0.2 \mu m$ 以下で、これらの凝集体の高次構造の長径が $300 \text{ \AA}$ 以上 $6 \mu m$ 以下である特定の構造を有する粉体を導電層に体積分率で $0.01\%$ 以上 $20\%$ 以下含んでいることが好ましい。この導電性微粒子の使用量は $0.01 \sim 5.0 g/m^2$ が好ましく、特に $0.005 \sim 1 g/m^2$ が好ましい。また、これらの導電性を有する金属化合物の体積抵抗率は $10^{-6} \Omega \cdot cm \sim 10^5 \Omega \cdot cm$ であって、特に好ましく体積抵抗率は $10^{-6} \Omega \cdot cm \sim 10^2 \Omega \cdot cm$ である。

【0074】導電性は、導電性微粒子をバインダーに分散させて支持体層に設けてもよいし、支持体の下引処理を施し、その上に導電性微粒子を被着させてもよい。

又、本発明の効果を阻害しない範囲で本発明の金属酸化物からなる層中に耐熱剤、耐候剤、無機粒子、水溶性樹脂、エマルジョン等をマット化、膜質改良のために添加しても良い。導電性微粒子の分散用バインダーは、フィルム形成能を有する物であれば特に限定されるものではないが、例えばゼラチン、カゼイン等のタンパク質、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、アセチルセルロース、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース等のセルロース化合物、デキストラン、寒天、アルギン酸ソーダ、デンプン誘導体等の糖類、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン、ポリアクリルアミド、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリアクリル酸等の合成ポリマー等を挙げる事ができる。

【0075】次にイオン導電性物質とは、電気伝導性を示し、電気を選ぶ担体であるイオンを含有する物質のことである。この例としては、イオン性高分子化合物と電解質を含む金属酸化物ゾルを挙げることができる。イオン性高分子化合物としては、特公昭49-23828号、同49-23827号、同47-28937号にみられるようなアニオン性高分子化合物；特公昭55-734号、特開昭50-54672号、特公昭59-14735号、同57-18175号、同57-18176号、同57-56059号などにみられるような、主鎖中に解離基をもつアイオネン型ポリマー；特公昭53-13223号、同57-15376号、特公昭53-45231号、同55-145783号、同55-65950号、同55-67746号、同57-11342号、同57-19735号、特公昭58-56858号開61-27853、開62-9346にみられるような、側鎖中にカチオン性解離基をもつカチオン性ペンダント型ポリマー；等を挙げることができる。前記イオン性高分子化合物は、これを単独で用いてもよいし、あるいは数種類のイオン導電性物質を組み合わせ使用してもよい。そして



(16)

29

このようなイオン性高分子化合物は $0.005\text{g}\sim 2.0\text{g}/\text{m}^2$ の範囲で用いられているのが好ましく、特に $0.01\text{g}\sim 1.0\text{g}/\text{m}^2$ の範囲で用いられるのが好ましい。これらの導電性層の電気抵抗は $10$ の $12$ 乗 $\Omega$  ( $25^\circ\text{C}$ 、 $10\%\text{RH}$ )以下が好ましく、より好ましくは $10$ の $10$ 乗 $\Omega$ 以下、特に好ましくは $10$ の $9$ 乗 $\Omega$ 以下である。

【0076】さらに導電性材料として、有機電子伝導性材料もこのましく、例えばポリアニリン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリピロール誘導体、ポリアセチレン誘導体などを挙げることができる。これらの中でも特に好ましいのは、ポリピロールでありポリスチレンスルホン酸との塩が好ましい。また本発明においては、少なくとも1種以上の金または銀コロイドを含有することも好ましい。さらに耐候性の観点から銀とパラジウムの合金が好ましく、パラジウムの含有量としては $5\sim 30\text{wt}\%$ が好ましい。銀コロイド粒子の作成方法としては、通常の低真空蒸発法による微粒子の作製方法や金属塩の水溶液を還元する金属コロイド作製方法が挙げられる。これらの金属粒子の平均粒径は $1\sim 200\text{nm}$ が好ましい。導電層は実質的に金属微粒子のみからなることが好ましく、バインダー等の非導電性のものを含有しないことが導電性の観点から好ましい。

【0077】銀コロイド粒子からなる導電層の形成は、金属粒子を水溶液あるいは有機溶剤等に分散した塗布液を、基材上に塗布することにより作製できる。銀コロイド粒子は水溶液が好ましいが、水と混合しうる水溶性溶剤としてはエチルアルコール、 $n$ -プロピルアルコール、 $i$ -プロピルアルコール、 $1$ -ブチルアルコール、 $2$ -ブチルアルコール、 $t$ -ブチルアルコール、メチルセルソルブ、ブチルセルソルブ等のアルコールが好ましい。これらの金属の塗布量としては、 $50\sim 150\text{mg}/\text{m}^2$ が好ましく、塗布量が少ないと優れた導電性を得ることができず、塗布量を増加させても導電性向上の効果は小さくなる。導電層自体の抵抗は印加電圧 $90\text{V}$ の条件下で、 $10\text{K}\Omega$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $5\text{K}\Omega$ 以下であり、特に良好な電磁波シールド効果を得るためには $1\text{K}\Omega$ 以下が好ましい。

【0078】本発明においては、いずれかの機能性層に界面活性剤が好ましく用いられ以下に述べる。例えば、界面活性剤はその使用目的によって、分散剤、塗布剤、濡れ剤、帯電防止剤などに分類されるが、以下に述べる界面活性剤を適宜使用することでそれらの目的は達成できる。本発明で使用される界面活性剤は、ノニオン性、カチオン性、ベタイン性のいずれも使用できる。さらにそれらのフッ素系界面活性剤も有機溶媒中での塗布剤としたり、帯電防止剤として好ましく用いられる。使用される層としてはセルロースアシレート溶液中でもよいし、その他の機能層のいずれでもよい。光学用途で利用される場合は、機能層の例としては下塗り層、中間層、

30

配向制御層、屈折率制御層、保護層、防汚層、粘着層、バック下塗り層、バック層などである。その使用量は目的を達成するために必要な量であれば特に限定されないが、一般には添加する層の重量に対して、 $0.0001\sim 5$ 重量%が好ましく、更には $0.0005\sim 2$ 重量%が好ましい。その場合の塗設量は、 $1\text{m}^2$ 当り $0.02\sim 100.0\text{mg}$ が好ましく、 $0.05\sim 200\text{mg}$ が好ましい。

【0079】好ましいノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリグリシジルやソルビタンをノニオン性親水性基とする界面活性剤であり、具体的には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニールエーテル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレングリコール、多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、脂肪酸ジエタノールアミド、トリエタノールアミン脂肪酸部分エステルを挙げることができる。

【0080】カチオン系界面活性剤としてはアミン塩、4級アンモニウム塩、ピリジウム塩などを挙げることができる。第一～第3脂肪酸アミン塩、第4級アンモニウム塩（テトラアルキルアンモニウム塩、トリアルキルベンジルアンモニウム塩、アルキルピリジウム塩、アルキルイミダゾリウム塩など）を挙げることができる。両性系界面活性剤としてはカルボキシベタイン、スルフォベタインなどであり、 $N$ -トリアルキル- $N$ -カルボキシメチルアンモニウムベタイン、 $N$ -トリアルキル- $N$ -スルフォアルキレンアンモニウムベタインなどである。

【0081】これらの界面活性剤は、界面活性剤の応用（幸書房、刈米孝夫著、昭和55年9月1日発行）に記載されている。本発明においては、好ましい界面活性剤はその使用量において特に限定されず、目的とする界面活性特性が得られる量であればよい。

【0082】フッ素系界面活性剤も好ましく用いられる。フッ素系界面活性剤の具体例を記す。

WA-1:  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{16}\text{H}$

WA-2:  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)-(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\cdot\text{I}^-$

WA-3:  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{COO}^-$

WA-4:  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{16}\text{H}$

WA-5:  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\cdot\text{I}^-$

WA-6:  $\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{16}\text{H}$

WA-7:  $\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3$



(17)

31

$$-N(+)(CH_3)_3 \cdot I(-)$$

$$WA-8: C_9F_{17}-C_6H_4SO_2N(C_3H_7)(CH_2CH_2O)_{16}H$$

$$WA-9: C_9F_{17}-C_6H_4CSO_2N(C_3H_7)-(CH_2)_3-N(+)(CH_3)_3 \cdot I(-)$$

【0083】また、セルロースアシレートフィルムの上のいずれかの層に滑り剤を含有させることが好ましいが、特に最外層が好ましい。用いられる滑り剤としては、例えば、特公昭53-292号公報に開示されているようなポリオルガノシロキサン、米国特許4275146号明細書に開示されているような高級脂肪酸アミド、特公昭58-33541号公報、英国特許第927、446号明細書或いは特開昭55-126238号及び同58-90633号公報に開示されているような高級脂肪酸エステル（炭素数10～24の脂肪酸と炭素数10～24のアルコールのエステル）、そして、米国特許3933516号明細書に開示されているような高級脂肪酸金属塩、また、特開昭58-50534に開示されているような、直鎖高級脂肪酸と直鎖高級アルコールのエステル、国際特許出願90108115、8号明細書に開示されているような分岐アルキル基を含む高級脂肪酸-高級アルコールエステル等が知られている。

【0084】このうちポリオルガノシロキサンとしては、一般的に知られている、ポリジメチルシロキサンポリジエチルシロキサン等のポリアルキルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等のポリアリールシロキサンのほかに、特公昭53-292、特公昭55-49294、特開昭60-140341等示されるような、C5以上のアルキル基を持つオルガノポリシロキサン、側鎖にポリオキシアルキレン基を有するアルキルポリシロキサン、側鎖にアルコキシ、ヒドロキシ、水素、カルボキシル、アミノ、メルカプト基を有するようなオルガノポリシロキサン等の変性ポリシロキサンを用いることもできるし、シロキサンユニットを有するブロックコポリマーや、特開昭60-191240に示されるようなシロキサンユニットを側鎖に持つグラフトコポリマーを用いることもできる。

【0085】このような化合物の具体例を次に示す。

(S-1)  $(CH_3)_3SiO-(Si(CH_3)_2O)_a-Si(CH_3)_3$   $a=5\sim1000$   
 (S-2)  $(C_6H_5)_3SiO-(Si(CH_3)_2O)_a-Si(CH_3)_3$   $a=5\sim1000$   
 (S-3)  $(CH_3)_3SiO-(Si(C_5H_{11})(CH_3)-O)_a-Si(CH_3)_3$   $a=10$   
 (S-4)  $(CH_3)_3SiO-(Si(C_{12}H_{25})(CH_3)-O)_{10}-(Si(CH_3)_2O)_{18}-Si(CH_3)_3$   
 (S-5)  $(CH_3)_3SiO-(Si(CH_3)_2O)_x-(Si(CH_3)(CH_2)_3-O(C_2H_5CH_2O)_{10}H)-O)_y-Si(CH_3)_3$

32

$$2O)_z-Si(CH_3)_3 \quad x+y+z=30$$

$$(S-6) (CH_3)_3SiO-(Si(CH_3)_2O)_x-(Si(CH_3)(CH_2)_3-O(CH_2CH(CH_3)-O)_{10}(CH_2CH_2O)_{10}C_3H_7)O)_y-(Si(CH_3)_2O)_z-Si(CH_3)_3 \quad x+y+z=35$$

【0086】また、高級脂肪酸及びその誘導体、高級アルコール及びその誘導体としては、高級脂肪酸、高級脂肪酸の金属塩、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸の多価アルコールエステル等、また、高級脂肪酸族アルコール、高級脂肪酸族アルコールのモノアルキルフォスファイト、ジアルキルフォスファイト、トリアルキルフォスファイト、モノアルキルフォスフェート、ジアルキルフォスフェート、トリアルキルフォスフェート、高級脂肪酸族のアルキルスルホン酸、そのアミド化合物またはその塩等を用いることができる。このような化合物の具体例を次に示すが、本発明はこれらによって制限されるものではない。

【0087】

(S-7)  $n-C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61}-n$   
 (S-8)  $n-C_{17}H_{35}COOC_{30}H_{61}-n$   
 (S-9)  $n-C_{15}H_{31}COOC_{50}H_{101}-n$   
 (S-10)  $n-C_{21}H_{43}COO-(CH_2)_7CH(CH_3)-C_9H_{19}$   
 (S-11)  $n-C_{21}H_{43}COOC_{24}H_{49}-iso$   
 (S-12)  $n-C_{18}H_{37}OCO(CH_2)_4COOC_{40}H_{81}-n$   
 (S-13)  $n-C_{50}H_{101}O(CH_2CH_2O)_{15}H$   
 (S-14)  $n-C_{40}H_{81}OCOCH_2CH_2COO(CH_2CH_2O)_{16}H$

【0088】このような滑り剤を用いることにより、引っかかり強度にすぐれ、下塗面でののはじき等が起こらない優れたフィルムが得られる。これらの滑り剤の使用量は特に限定されないが、その含有量は0.0005から2g/m<sup>2</sup>が好ましく、より好ましくは0.001～1g/m<sup>2</sup>、特に好ましくは0.002～0.5g/m<sup>2</sup>である。滑り剤の添加層としては、特にこれに限定されるものではないが、バック面の最外層に含有させることが好ましい。上記の滑り剤を含む表面層は、これを適当な有機溶剤に溶解した塗布液を、支持体、またはバック層にその他の層を付与した支持体上に塗布し、乾燥することにより形成できる。また、滑り剤は、塗布液中に分散物の形で添加することもできる。

【0089】上記滑り剤の塗設にあたっては、皮膜形成能のあるバインダーと共に用いることもできる。このようなポリマーとしては、公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、放射線硬化性樹脂、反応性樹脂、およびこれらの混合物、ゼラチンなどの親水性バインダーを使用することができる。滑り性能は静摩擦係数0.25以下が好ましく、試料を温度25℃、湿度60%RHで2時間調湿

(18)

33

した後、HEIDON-10 静摩擦係数測定機により、5mmφのステンレス鋼球を用いて測定した値であり、数値が小さい程滑り性は良い。静摩擦係数を小さくすることによって、その5mm直径の鋼球に対する動摩擦係数は、好ましいのは0.25以下であり、より好ましくは0.20以下更に好ましくは0.16以下であり特に好ましくは0.12以下である。

【0090】また、セルロースアシレートフィルム of 易滑性や高湿度下での耐接着性の改良のために機能層のいずれかにマツト剤を使用することが好ましい。本発明のセルロースアシレートフィルムは、そ表面の突起物の平均高さが0.005~10μmであり、好ましくは0.01~5μmである。又、その突起物は表面に多数ある程良いが、必要以上に多いとヘイズとなり問題である。好ましい突起物は、その突起物の平均高さを有する範囲であれば、例えば球形、不定形マツト剤で突起物を形成する場合はその含有量が0.5~600mg/m<sup>2</sup>であり、より好ましいのは1~400mg/m<sup>2</sup>である。この時、使用されるマツト剤としてはその組成において特に限定されず、無機物でも有機物でもよく2種類以上の混合物でもよい。

【0091】マツト剤の無機化合物、有機化合物は、例えば、硫酸バリウム、マンガコロイド、二酸化チタン、硫酸ストロンチウムバリウム、二酸化ケイ素、などの無機物の微粉末があるが、さらに例えば湿式法やケイ酸のゲル化より得られる合成シリカ等の二酸化ケイ素やチタンスラッグと硫酸により生成する二酸化チタン（ルチル型やアナターズ型）等が挙げられる。また、粒径の比較的大きい、例えば20μm以上の無機物から粉碎した後、分級（振動ろ過、風力分級など）することによっても得られる。その他、ポリテトラフルオロエチレン、セルロースアセテート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエチレンカーボネート、澱粉等の有機高分子化合物の粉碎分級物もあげられる。あるいは又懸濁重合法で合成した高分子化合物、スプレードライ法あるいは分散法等により球型にした高分子化合物、または無機化合物を用いることができる。

【0092】セルロースアシレート溶液からなるセルロースアシレートフィルムは、様々な用途で用いることができる。本発明のセルロースアシレートフィルムは、液晶表示装置の光学補償シートとして用いると特に効果がある。本発明のセルロースアシレートフィルムには、フィルムそのものを光学補償シートとして用いることができる。なお、フィルムそのものを光学補償シートとして用いる場合は、偏光素子（後述）の透過軸と、セルロースアシレートフィルムからなる光学補償シートの遅相軸とを実質的に平行または垂直になるように配置することが好ましい。このような偏光素子と光学補償シートとの配置については、特開平10-48420号公報に記載

34

がある。液晶表示装置は、二枚の電極基板の間に液晶を担持してなる液晶セル、その両側に配置された二枚の偏光素子、および該液晶セルと該偏光素子との間に少なくとも一枚の光学補償シートを配置した構成を有している。

【0093】液晶セルの液晶層は、通常は、二枚の基板の間にスペーサーを挟み込んで形成した空間に液晶を封入して形成する。透明電極層は、導電性物質を含む透明な膜として基板上に形成する。液晶セルには、さらにガスバリアー層、ハードコート層あるいは（透明電極層の接着に用いる）アンダーコート層を設けてもよい。これらの層は、通常、基板上に設けられる。液晶セルの基板は、一般に80~500μmの厚さを有する。

【0094】光学補償シートは、液晶画面の着色を取り除くための複屈折率フィルムである。本発明のセルロースアシレートフィルムそのものを、光学補償シートとして用いることができる。さらに反射防止層、防眩性層、λ/4層や2軸延伸セルロースアシレートフィルムとして機能を付与してもよい。また、液晶表示装置の視野角を改良するため、本発明のセルロースアシレートフィルムと、それとは（正/負の関係が）逆の複屈折を示すフィルムを重ねて光学補償シートとして用いてもよい。光学補償シートの厚さの範囲は、前述した本発明のフィルムの好ましい厚さと同じである。

【0095】偏光素子の偏光膜には、ヨウ素系偏光膜、二色性染料を用いる染料系偏光膜やポリエチン系偏光膜がある。いずれの偏光膜も、一般にポリビニルアルコール系フィルムを用いて製造する。偏光板の保護膜は、25~350μmの厚さを有することが好ましく、50~200μmの厚さを有することがさらに好ましい。液晶表示装置には、表面処理膜を設けてもよい。表面処理膜の機能には、ハードコート、防曇処理、防眩処理および反射防止処理が含まれる。

【0096】前述したように、支持体の上に液晶（特にディスコティック液晶性分子）を含む光学的異方性層を設けた光学補償シートも提案されている（特開平3-9325号、同6-148429号、同8-50206号、同9-26572号の各公報記載）。本発明のセルロースアシレートフィルムは、そのような光学補償シートの支持体としても用いることができる。

【0097】本発明では、光学的異方性層として負の一軸性を有し傾斜配向したディスコティック液晶性分子を含む層であることが好ましい。ディスコティック液晶性分子の円盤面と支持体面とのなす角は、光学的異方性層の深さ方向において変化している（ハイブリッド配向している）ことが好ましい。ディスコティック液晶性分子の光軸は、円盤面の法線方向に存在する。ディスコティック液晶性分子は、光軸方向の屈折率よりも円盤面方向の屈折率が大きな複屈折性を有する。ディスコティック液晶性分子は、支持体表面に対して実質的に水平に配向

(19)

35

させてもよい。

【0098】本発明のセルロースアシレートフィルムは、VAモードの液晶セルを有するVA型液晶表示装置の光学補償シートの支持体として特に有利に用いられる。VA型液晶表示装置に用いる光学補償シートには、レターデーションの絶対値が最小となる方向が光学補償シートの面内にも法線方向にも存在しないことが好ましい。VA型液晶表示装置に用いる光学補償シートの光学的性質は、光学的異方性層の光学的性質、支持体の光学的性質および光学的異方性層と支持体との配置により決定される。VA型液晶表示装置に光学補償シートを二枚使用する場合は、光学補償シートの面内レターデーションを、 $-5\text{ nm} \sim 5\text{ nm}$ の範囲内にすることが好ましい。従って、二枚の光学補償シートのそれぞれの面内レターデーションの絶対値は、 $0 \sim 5$ とすることが好ましい。VA型液晶表示装置に光学補償シートを一枚使用する場合は、光学補償シートの面内レターデーションを、 $-10\text{ nm} \sim 10\text{ nm}$ の範囲内にすることが好ましい。

【0099】本発明のセルロースアシレートフィルムは、OCBモードの液晶セルを有するOCB型液晶表示装置あるいはHANモードの液晶セルを有するHAN型液晶表示装置の光学補償シートの支持体としても有利に用いられる。OCB型液晶表示装置あるいはHAN型液晶表示装置に用いる光学補償シートには、レターデーションの絶対値が最小となる方向が光学補償シートの面内にも法線方向にも存在しないことが好ましい。OCB型液晶表示装置あるいはHAN型液晶表示装置に用いる光学補償シートの光学的性質も、光学的異方性層の光学的性質、支持体の光学的性質および光学的異方性層と支持体との配置により決定される。

【0100】本発明のセルロースアシレートフィルムは、ASM (Axially Symmetric Aligned Microcell) モードの液晶セルを有するASM型液晶表示装置の光学補償シートの支持体としても有利に用いられる。ASMモードの液晶セルは、セルの厚さが位置調整可能な樹脂スペーサーにより維持されているとの特徴がある。その他の性質は、TNモードの液晶セルと同様である。ASMモードの液晶セルとASM型液晶表示装置については、クメ (Kume) 外の論文 (Kume et al., SID 98 Digest 1089 (1998)) に記載がある。本発明のセルロースアシレートフィルムを、TNモードの液晶セルを有するTN型液晶表示装置の光学補償シートの支持体として用いてもよい。TNモードの液晶セルとTN型液晶表示装置については、古くから良く知られている。TN型液晶表示装置に用いる光学補償シートについては、特開平3-9325号、同6-148429号、同8-50206号、同9-26572号の各公報\*

36

\*に記載がある。

【0101】

【実施例】各実施例において、セルロースアシレート、溶液およびフィルムの化学的性質および物理的性質は、以下のように測定および算出した。

【0102】(1) フィルムの剥げ残り

得られたフィルムを支持体から剥ぎ取る際の支持体表面を目視で観察し、セルロースアシレートフィルムの剥げ残りを以下の如く評価した。

A: 支持体に剥げ残りは認められない。

B: 支持体に剥げ残りがわずかに認められた。

C: 支持体に剥げ残りがかなり認められた。

D: 支持体に剥げ残りが多量認められた。

【0103】(2) フィルムの横段ムラ (ムラと略称) 得られたフィルムを目視で観察し、その横段状ムラの欠陥を以下の如く評価した。

A: フィルムに横段ムラは認められない。

B: フィルムに横段ムラがわずかに認められた。

C: フィルムに横段ムラがかなり認められた。

D: フィルムに横段ムラが多量認められた。

【0104】(3) フィルムのブツ (ブツと略称)

得られたフィルムを目視で観察し、その表面上のブツを以下の如く評価した。

A: フィルム表面にブツは認められなかった。

B: フィルム表面にブツがわずかに認められた。

C: フィルム表面にかなりのブツが認められた。

D: フィルム表面に凹凸が見られ、ブツが多数認められた。

【0105】(4) フィルムの耐折試験

120mnに切りだした試料をISO8776/2-1988の規格に従い、折り曲げによって切断するまでの往復回数を求めた。

【0106】(5) フィルムのヘイズ

ヘイズ計 (1001DP型、日本電色工業 (株) 製) を用いて測定した。

【0107】【実施例1】

(1-1) セルローストリアセテート溶液の作製

下記の処方にてセルローストリアセテート溶液を作製した。攪拌羽根を有する2Lのステンレス性溶解容タンク (予めメチレンクロライドで十分洗浄した) に、下記の溶媒混合溶液によく攪拌しつつ、セルローストリアセテート粉体 (平均サイズ 2mm) を徐々に添加し、全体が1kgになるように仕込んだ。添加後、室温 (25℃) にて3時間、25℃にて放置しセルローストリアセテートを膨潤させた。

【0108】

セルローストリアセテート (置換度2.83、含水率0.4質量%、粘度平均重合度320、メチレンクロライド溶液中6重量%の粘度305mPa・s)

(20)

37	38
酢酸メチル	20重量部
シクロペンタノン	48重量部
メタノール	10重量部
エタノール	5重量部
ジペンタエリスリトールヘキサアセテート (可塑剤A)	5重量部
トリフェニルフォスフェート (可塑剤B)	6重量部
粒径20nmのシリカ微粒子	6重量部
2, 4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ	0.1重量部
tert-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン (UV剤a)	0.1重量部
2(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロ	
ルベンゾトリアゾール (UV剤b)	0.1重量部
2(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル)-5-クロ	
ルベンゾトリアゾール (UV剤c)	0.1重量部
本発明の剥離剤または比較化合物	種類と添加量は表1に記載

【0109】(1-2)セルローストリアセテートフイルム溶液

得られた不均一なゲル状溶液をスクリュポンプで送液して、-70℃で3分間となるように冷却部分を通過させた。冷却は冷凍機で冷却した-80℃の冷媒を用いて実施した。そして、冷却により得られた溶液はステンレス製の容器に移送し、50℃で2時間攪拌した後、ステンレス配管の加熱部で110℃、1Mpaに加温加压し、絶対濾過精度0.01mmの濾紙(東洋濾紙(株)製、#63)でろ過し、さらに絶対濾過精度2.5μmの濾紙(ポール社製、FH025)にて濾過した。

【0110】(1-3)セルローストリアセテートフイルムの作製

得られた高温高圧のろ過済み溶液を50℃に冷却してセルローストリアセテート溶液を得た。テスト用の流延ギューサーを通して鏡面ステンレス支持体上に流延した。支持体温度は10℃であり、流延スピードは3m/分でその塗布幅は50cmとした。乾燥は55℃の乾燥風を送風した。5分後に鏡面ステンレス支持体から剥ぎ取り

(この時の剥ぎ取り直後の固形分濃度は、約30~60重量%であった)、しかる後に110℃、10分、更に150℃で30分乾燥(フイルム温度は約140℃)し

て、セルローストリアセテートフイルム(膜厚80μm)を得た。なお、セルロースアセテート溶液はすべて使用し、溶解タンクや送液系などは一部皮張りが発生する状態であった。

【0111】(1-4)結果

表1に、本発明の剥離剤を用いた場合に得られる剥離特性とフイルム面状(ムラ、ブツ)の評価結果を記載する。本発明の離型剤を使用しないコントロール試料1-1は剥げ残りが著しく発生し、ムラ、スジ及びヘイズも大きく劣るものであった。これに対し本発明の試料1-2~1-11は、剥げ残りもなく、ムラ、スジもなく又ヘイズも小さくて面状の優れるものであった。また、本発明の化合物ではあるが、その使用量が少ない試料1-12はさらに本発明の離型剤ではあるがその使用量が多い比較試料1-13は、ヘイズが大きく上がり透明性に劣るものであった。なお、本発明以外の比較化合物A、B及びCを用いた比較試料1-14~1-16は、剥げ残りが発生し、ムラ、スジ及びヘイズを満足させることは出来なかった。

【0112】

【表1】

(21)

39

40

表1

試料No	内容	剥離剤		剥ぎ取り荷重 g/cm	剥げ残り	フィルム		
		種類	量(重量部)			ムラ	ブツ	ヘイズ
試料1-1	コントロール	—	—	60	D	D	D	5.2
試料1-2	本発明	RZ-3	0.01	13	D	B	A	0.4
試料1-3	本発明	RZ-3	0.05	9	A	A	A	0.3
試料1-4	本発明	RZ-3	0.2	7	A	A	A	0.2
試料1-5	本発明	RZ-3	1	8	A	A	A	0.2
試料1-6	本発明	RZ-3	0.03	9	A	A	A	0.3
試料1-7	本発明	RZ-3	0.1	9	A	A	A	0.3
試料1-8	本発明	RZ-3	0.05	10	A	A	A	0.3
試料1-9	本発明	RZ-10	0.05	11	A	A	A	0.3
試料1-10	本発明	RZ-13	0.05	9	A	A	A	0.3
試料1-11	本発明	RZ-13	0.1	8	A	A	A	0.3
試料1-12	本発明	RZ-15	0.05	9	A	A	A	0.3
試料1-13	比較	RZ-3	0.001	43	C	C	C	1.7
試料1-14	比較	RZ-3	4	5	A	A	A	10.5
試料1-15	比較	比較化合物A	0.01	52	D	D	D	8.8
試料1-16	比較	比較化合物B	0.01	46	D	D	D	7.3
試料1-17	比較	比較化合物C	0.01	38	C	C	D	4.9

比較化合物A:  $\text{C}_8\text{H}_7\text{OSO}_2\text{K}$ 比較化合物B:  $(\text{C}_8\text{H}_7\text{O})_2\text{P}(=\text{O})\text{ONa}$ 比較化合物C:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{COONH}_4$ 

【0113】【実施例2】本発明の試料1-3について、(1-2)セルローストリアセテートフィルム溶液を下記に変更する以外は実施例1と全く同様にして試料2-3を得た。

【0114】(1-2)のセルローストリアセテートフィルム溶液得られた不均一なゲル状溶液をスクリーポンプで送液して、180℃、1Mpaに加温加圧した加熱部分を3分間通過させた後、110℃、1Mpaに加温加圧して、絶対濾過精度0.01mmの濾紙(東洋濾紙(株)製、#63)でろ過し、さらに絶対濾過精度0.0025mmの濾紙(ポール社製、FH025)にて濾過した。

【0115】(2-1)結果

得られた本発明の試料2-3は、ろ過性もよく、剥げ残りもなくムラ、ブツ及びヘイズも優れたものであった。このことから、本発明においては高温高压溶解においても優れたセルロースアセテート溶液とセルロースアセテートフィルムが作製できることが確認された。

【0116】【実施例3】実施例1の試料1-3において、可塑性剤A及びBを共に0重量部として除去する以外は実施例1と全く同様にして本発明の試料3-3を作製した。得られた試料3-3は剥げ残りもなくムラ、ブツは共にAでありヘイズは0.3で優れたものであった。一方、その耐切試験を実施したところ試料1-3は103回であるのに対し、本発明の範囲ではあるが可塑性剤がない試料3-3は、耐切試験は82回と実用状問題ないが若干劣るものであった。従って、本発明ではセルロースアセテートフィルムが可塑性剤を含有することが、より好ましい態様であることが明らかである。

【0117】【実施例4】実施例1の試料1-3においてUV剤a、b、cを共に0重量部として除去する以外

は実施例1と全く同様にして本発明の試料4-3を作製した。得られた試料4-3は、剥げ残りもなく、ムラ、ブツは評価Aであり、ヘイズも0.3で優れたものであった。一方、その光褪色試験をキセノンランプ3万ルクス、1ヶ月実施したところ、試料1-3はヘイズが0.4%であるのに対し、本発明の範囲であるが試料4-3はそのヘイズが0.6と若干アップした。従って、本発明ではセルロースアセテートフィルムがUV剤を含有することが、より好ましい態様であることが明らかである。

【0118】【実施例5】実施例1の試料1-3において微粒子のシリカを0重量部として除去する以外は実施例1と全く同様にして本発明の試料5-3を作製した。得られた試料5-3は剥げ残りもなくムラ及びブツは評価Aであり、ヘイズも0.3で優れたものであった。一方、そのフィルムを2枚重ねて滑りやすさを調べたところ、試料1-3はスムーズに2枚を動かすことができるのに対し、本発明の範囲であるが試料5-3はフィルム同士の動きが若干悪かった。従って、本発明ではセルロースアセテートフィルムが微粒子を含有することが、より好ましい態様であることが明らかである。

【0119】【実施例6】実施例1の本発明の試料1-3において、実施例1の(1-2)セルローストリアセテートフィルムの作製を以下に変更する以外は、実施例1と全く同様にして本発明の試料6-3のセルローストリアセテートフィルムを作製した。すなわち、(1-1)で得られたセルローストリアセテート溶液の一部を採液し、酢酸メチルを全体の10重量%添加して希釈したセルローストリアセテート溶液(溶液A)を作製した。得られた溶液は、特開平06-134993記載の共流延法に従って試料1-3のセルローストリアセテ

(22)

41

ト溶液を内部に、そしてその両側にセルローストリアセテート溶液(溶液A)を積層共流延し、共流延セルローストリアセテートフィルムを得た。なおその膜厚は、両側を $3\mu\text{m}$ とし内部を $34\mu\text{m}$ として総厚が $40\mu\text{m}$ となるようにした。得られた試料6-3の面状は、試料1-3よりも表面が滑らかで凹凸がなく更に優れたものであった。従って本発明においては共流延することが更に優れた態様であることが明らかである。

【0120】【実施例7】特開平11-316378号公報の【実施例1】において、その第1透明支持体の本発明の実施例1の試料1-3で得られるセルローストリアセテートフィルム(第2フィルム)の厚さを $100\mu\text{m}$ としたものに変更する以外は、全く同様にして特開平11-316378号公報の【実施例1】を実施して試料7-3を作製した。得られた楕円偏光板は、優れた光学特性は優れたものであった。従って、本発明の製造工程において特定の洗浄溶液を用いることで、その後で作製されるセルロースアシレートフィルムが光学偏光板に適応されても問題のない好ましい態様であることが明らかである。

【0121】【実施例8】実施例1の本発明の試料1-3のセルローストリアセテートフィルムに、特開平7-333433公報の実施例1の富士写真フィルム(株)製セルローストリアセテートを、本発明の試料1-3のセルローストリアセテートフィルムに変更する以外は、特開平7-333433公報の実施例1と全く同様にした光学補償フィルターフィルム試料を作製した。得られたフィルターフィルムは左右上下に優れた視野角を有するものであった。したがって、本発明のセルローストリアセテートフィルムが、光学的用途として優れたものであることが判る。

【0122】【実施例9】本発明では更に、多種の光学用途に利用され、本発明の代表として試料1-3を、例えば特開平10-48420実施例1に記載の液晶表示装置、特開平9-26572実施例1に記載のディスコティック液晶分子を含む光学的異方性層、ポリビニルアルコールを塗布した配向膜、特開2000-15426

42

1の図2~9に記載のVA型液晶表示装置、特開2000-154261の図10~15に記載のOCB型液晶表示装置に用いたところ良好な性能が得られた。

【0123】【実施例10】実施例1の本発明の試料1-3において、そのフィルム厚さを $120\mu\text{m}$ とする以外は、実施例1と全く同様にしてそのフィルムである本発明の試料10-3を作製した。得られたフィルム的一方に、特開平4-73736号の実施例1の(バック層組成)第一層及び第2層を付与し、カチオン系ポリマーを導電性層とするバック層を作製した。更に、得られたバック層を付与したフィルムベースの反対の面に、特開平11-38568号の実施例1の試料105を塗布し、ハロゲン化銀カラー写真感光材料を作製した。得られたカラーフィルムは優れた映像が得られかつその取り扱い性においても問題のないものであった。

【0124】【実施例11】実施例1の本発明の試料1-3について、実施例1の(1-1)セルローストリアセテート溶液の酢酸メチル48重量部をメチレンクロライド48重量部に、またシクロペンタノンにメチレンクロライド10重量部に変更する以外は実施例1と全く同様にして試料11-3を得た。得られた本発明の試料11-3は、剥げ残りはBであったが、ムラがBであり更にブツがCで劣るモノであった。従って本発明では非ハロゲン系有機溶媒が優れたものであることが明らかである。

【0125】

【発明の効果】本発明に従うと、製造工程でセルロースアシレート溶液の支持体に流延した後、そのフィルムを剥ぎ取る際に、剥ぎ取り性が良好である溶液を提供することができる。さらに本発明のセルロースアシレートフィルム溶液により、ムラやブツの発生のないセルロースアシレートフィルムを提供できる。さらに、光学的異方性に優れ膜強度に優れたセルローストリアセテートフィルムを提供することができる。更に、感材用支持体としても優れたセルローストリアセテートフィルムを作製できる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 7

C08L 1/10

G02B 5/30

G03C 1/795

識別記号

F I

C08L 1/10

G02B 5/30

G03C 1/795

テーマコード(参考)

(23)

Fターム(参考) 2H023 FA01 FA13  
2H049 BA02 BB13 BB33 BB67 BC09  
BC22  
4F070 AA02 AB02 AC34 AC38 AC39  
AC40 AC43 AC50 AC55 AE02  
AE03 AE14 AE17 AE28 CB05  
CB11  
4F071 AA09 AA81 AC06 AC07 AC09  
AC10 AC14 AC15 AD02 AE04  
AE05 AE10 AE19 AF19 AG22  
AG28 AG29 AG36 AH19 BA02  
BB02 BC01  
4J002 AB011 EF006 EG006 EV236  
EV256 EW046 FD166 GP03